

Kraków, dn. 03.02.2021r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Seta-Wiaderek
pt. „Hybrydowe układy bioelektrokatalityczne do redukcji dwutlenku węgla”**

Recenzowana praca doktorska została wykonana w Pracowni Elektroanalizy i Elektrokatalizy Chemicznej, Zakładu Chemii Nieorganicznej i Analitycznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem prof. dr hab. Pawła Józefa Kuleszy. Głównym celem dysertacji są kompleksowe badania nad zastosowaniem błon biologicznych wytwarzanych w formie „czystych” i domieszkowanych biofilmów bakteryjnych na podłożach węglowych, a także projektowanie wieloskładnikowych układów hybrydowych zdolnych do efektywnej elektrokatalitycznej redukcji dwutlenku węgla. Fundamentalne znaczenie dla podjętego kierunku badań ma pionierskie zastosowanie bakterii gatunku *Yersinia enterocolitica* (Ye9) o nadzwyczajnych cechach przetrwania w szerokim zakresie temperatur 4 – 41°C i pH 4.2 – 9.0. W pracy dokonano oceny reaktywności elektrokatalitycznej biofilmu pod kątem redukcji O₂ i CO₂ oraz jego stabilności elektrochemicznej. Porównano wpływ matrycy biologicznej na aktywność katalityczną nanocząstek palladu, platyny i rutenu oraz nanocząstek bimetalicznych PtRu w procesie konwersji CO₂. Przedłożono koncepcję i wytworzono hybrydowy system bioelektrokatalityczny typu GC_PANI_Ye9_MWCNTs_nPt z nanocząstkami platyny (nPt) osadzonymi na nośniku biologicznym (Ye9) wspieranym polimerem przewodzącym (PANI) oraz wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs). Oceniono możliwość zdyspergowania organometalicznego kompleksu Ru(II) w biofilmie, poprzez sukcesywne suplementowanie podłoża płynnego do hodowli bakterii Ye9 roztworem związku kompleksowego. Wytworzone w ten sposób biofilmy wykorzystano do ochrony i stabilizacji półprzewodnika Cu₂O, który użyto w procesie fotoelektrochemicznej redukcji CO₂. Generalnie, w ramach rozprawy zaprojektowano i wykonano ww. systemy, te poddano szczegółowym badaniom pod względem struktury, stabilności, żywotności oraz aktywności w kierunku efektywnej redukcji tlenu i CO₂. Szczególnie dużo uwagi poświęcono konkurencyjnym procesom redukcji/utleniania oraz adsorpcji/desorpcji wodoru, który w normalnych warunkach „zatrzuwa” katalizatory, a w biofilmie może pełnić rolę „donora elektronów”. Praca bez wątpienia ma bardzo duży potencjał aplikacyjny, stąd omawiane rezultaty zostały rzetelnie udokumentowane i logicznie skomentowane. Uważam, iż podjęta tematyka badawcza jest aktualna, inspirująca i w pełni uzasadniona.

Dysertacja Pani mgr Eweliny Seta-Wiaderek została przedstawiona w formie monografii, w klasycznym układzie na 237 stronach. Doceniam zwięzłe i rzeczowe sformułowanie celu, zakresu i zasadności prowadzonych badań, które rozwinęto w poszczególnych sekcjach.

Materiał przedstawiony na **103** stronach części literaturowej, która obejmuje **5** rozdziałów doskonale wprowadzających czytelnika do dziedziny eksperymentu dowodzi zarówno spełnienie wymagań Ustawy w zakresie rozeznania literatury i opanowania odpowiedniego zakresu wiedzy, jak również dobrze uzasadnia celowość podjętych badań. Tym samym mgr Eweliny Seta-Wiaderek dowiodła, że osiągnęła odpowiedni wysoki poziom wiedzy w reprezentowanej dyscyplinie nauki. Część eksperymentalną dysertacji Doktorantka opisała na **110** stronach, w ramach **6** rozdziałów, w których zamieściła **35** rysunków, **11** fotografii i **5** tabel, kluczowych dla potwierdzenia formułowanych opinii i wniosków. Na ich podstawie Doktorantka wytycza również trafne kierunki dalszych badań. Wyjątkowo bogata bibliografia obejmuje **379** prac, w tym nieliczne artykuły naukowe o znaczeniu historycznym i w przeważającej liczbie publikacje z ostatnich dwóch dekad. Z satysfakcją stwierdzam, że Doktorantka dokonała trafnego wyboru, a dyskusja podjęta w części literaturowej dysertacji potwierdza wybitne umiejętności krytycznej analizy ogólnie dostępnej wiedzy. Dysertacja zwieńcza spis artykułów, których Doktorantka jest współautorem, opublikowanych w takich czasopismach, jak *Electrochimica Acta* (IF_{5-Year} = 5.478, 3 prace), *Journal of The Electrochemical Society* (IF_{5-Year} = 3.405, 1 praca), *Australian Journal of Chemistry* (IF_{5-Year} = 1.07, 1 praca) oraz dwóch manuskryptów złożonych do redakcji *Solar RRL* i *Bioelectrochemistry*.

Rozprawę doktorską mgr Eweliny Seta-Wiaderek oceniam bardzo wysoko, bowiem świadczy ona o niebywałej pracowitości i wnikliwości badawczej Doktorantki, nabytej przez nią umiejętności samodzielnego rozwiązywania problemów metodologicznych i doświadczalnych, a także dużej swobodzie poruszania się w bardzo trudnych obszarach biochemii i elektrochemii. Niewątpliwie z powodzeniem zrealizowała trudny i ambitny projekt badawczy. Co więcej, ze względu na wysokie walory poznawcze i aplikacyjne przeprowadzonych badań uważam tę pracę za wyróżniającą.

Znaczenie podjętej tematyki

Człowiek czerpie niezbędne mu do życia środki z zasobów nagromadzonych przez przyrodę. Gwałtowny rozwój przemysłu, nieustanne powiększanie obszarów miejskich i rolniczych terenów upraw, czy wręcz rabunkowa gospodarka eksploatacyjna są powodem nieustannych zakłóceń równowagi ekologicznej, w ten sposób niszczy się coraz więcej elementów tych zasobów i równocześnie spowalnia tempo ich odnowy. Z każdą chwilą wzrasta zapotrzebowanie na energię, a jej źródłem wciąż pozostają paliwa kopalne, których spalanie prowadzi do emisji gazów cieplarnianych, zwłaszcza chemicznie stabilnego dwutlenku węgla. Problem konwersji CO₂ jako substratu do użytecznych produktów lub przynajmniej jego efektywnego magazynowania to przedmiot zainteresowania światowej energetyki oraz wszystkich międzynarodowych organizacji ekologicznych. W tym kontekście, elektrochemiczna redukcja CO₂ jako alternatywna metoda pozyskiwania płynnych i gazowych paliw cieszy się ogromnym zainteresowaniem, o czym świadczą ponoszone nakłady finansowe i wzrastająca liczba publikowanych artykułów naukowych. Jednakże elektrochemicznej redukcji CO₂ towarzyszy konkurencyjna reakcja redukcji wodoru, który często „zatrzuwa” stosowane w tym procesie katalizatory. W swojej koncepcji pracy Doktorantka zaproponowała oryginalny układ bioelektrokatalityczny konwersji CO₂, który uznaję za bardzo interesującą alternatywę dla konwencjonalnych katalizatorów opisanych wcześniej w literaturze. Tym samym, badania mgr Eweliny Seta-Wiaderek należy uznać za nowatorskie i dobrze wpisane

w aktualny kierunek rozwoju współczesnej elektrochemii i (bio-)elektrokatalizy w spójności z ideą zrównoważonego rozwoju. Osiągnięte rezultaty jednoznacznie wskazują na ważną rolę w służbie gospodarki i społeczeństwa odgrywaną przez prace prowadzone przez zespół prof. Pawła Kuleszę z udziałem promowanej Doktorantki.

Osiągnięcia pracy

Podsumowując i oceniając osiągnięcia naukowe Pani mgr Eweliny Seta-Wiaderek uznaję, iż przedłożona monografia i dołączone do niej artykuły naukowe są rezultatem konsekwentnej realizacji konkretnego zadania badawczego. Przystępując do przygotowania recenzji oceniłem plan i przebieg badań, szczegółowej analizie poddałem uzyskane wyniki oraz sformułowane wnioski. Do najważniejszych, wręcz spektakularnych osiągnięć mgr Eweliny Seta-Wiaderek, które bez wątpienia stanowią elementy nowości naukowej zaliczam:

- 1) Starannie przemyślane i dobrze udokumentowane pionierskie zastosowanie biofilmu bakteryjnego gatunku *Yersinia enterocolitica* (Ye9) jako matrycy o trójwymiarowej strukturze, trwale wiążącej nanocząstki katalizatorów elektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla.
- 2) Dowiedzenie, iż na powierzchni węgla szklanego komórki bakteryjne *Y. enterocolitica* wytwarzają po 48 h trwałe biofilmy z zewnątrzkomórkowymi substancjami polimerycznymi (EPS), o grubości ok. 20 μm wraz z systemem otwartych kanałów wodnych, którymi swobodnie przepływa elektrolit.
- 3) Potwierdzenie długoterminowej aktywności biofilmu z komórek bakteryjnych *Y. enterocolitica*, w procesie elektrokatalizacyjnej redukcji O_2 i umiarkowanej aktywności względem CO_2 .
- 4) Przeprowadzenie mikrobiologicznej oceny żywotności biofilmu z prawdopodobnie udokumentowanym stanem uśpienia komórek bakterii Ye9 o niskiej aktywności metabolicznej wywołanym preparatyką elektrod.
- 5) Dowiedzenie, że biofilm z komórek bakteryjnych *Y. enterocolitica* domieszkowany nanocząstkami Pd, Pt i bimetalicznymi nanocząstkami PtRu wykazuje korzystne właściwości inhibitora procesu redukcji jonów wodoru (HER) i katalizuje redukcję CO_2 .
- 6) Zaprojektowanie i wykonanie wydajnego hybrydowego systemu bioelektrokatalizacyjnego GC_PANI_Ye9_MWCNTs_nPt z typowo żelową matrycą o specyficznych właściwościach hydrofobowo-hydrofilowych do konwersji dwutlenku węgla. W tym układzie wytworzony wodór jest zużywany przez bakterie jako „donor elektronów”, w efekcie wyeliminowano zjawisko „zatrucia” nanocząstek Pt, które katalizują reakcje redukcji CO_2 .
- 7) Opracowanie oryginalnej metody wytwarzania katalizacyjnie reaktywnych centrów rutenu w strukturze biofilmu z komórek bakteryjnych *Y. enterocolitica* poprzez jego sukcesywne suplementowanie roztworem kompleksu Ru(II) z ligandami iminofosforanowymi, co potwierdzono analizą LA-ICP-MS.
- 8) Zastosowanie biofilmu z komórek bakteryjnych *Y. enterocolitica* oraz biofilmu domieszkowanego nanocząstkami kompleksu Ru(II) jako warstwy ochronnej i stabilizującej powierzchnię półprzewodnika Cu_2O w układach fotoelektrochemicznej konwersji CO_2 .
- 9) Konsekwentne przestrzeganie zasad zielonej chemii i zielonej chemii analitycznej (GAC).

Ocena końcowa

Analizując rezultaty badań Doktorantki, należy podkreślić ogromny wkład pracy własnej zarówno na etapie planowania i prowadzenia eksperymentów jak i przetwarzania sygnałów, interpretacji danych i analizy wyników. W mojej opinii każde z tych działań należy uznać za ważny przyczynek do rozwoju współczesnej elektrochemii, w szczególności bioelektrokatalizy. Takie podejście do zgłębiania problemu, które należy uznać za standard dla prac doktorskich wywodzących się z kręgu polskiej szkoły elektrochemii, stworzonej przez Profesora Wiktora Kemulę i grono godnych kontynuatorów z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego z Profesorem Pawłem Kuleszą na czele, gwarantuje najwyższy poziom pracy, a jedynie ta pozwala na stawianie tak ambitnych celów, jakie zadeklarowano w opiniowanej dysertacji.

Na równie wysoką ocenę zasługuje układ pracy, w tym przede wszystkim spójna chronologia rzetelnie omawianych zagadnień, obszerna literatura i bogata szata graficzna. Wykaz skrótów, zamieszczone wykresy i stosowne zestawienia tabelaryczne zaspakają wszelkie oczekiwania każdego recenzenta, gdyż stanowią swoisty przewodnik po badaniach i osiągnięciach Doktorantki w odniesieniu do wyników prezentowanych w aktualnej literaturze.

Pani mgr Ewelina Seta-Wiaderek jest współautorem 5 opublikowanych artykułów z tzw. *Listy filadelfijskiej*. Sumaryczny IF_{5-Year} wszystkich prac to 21,223, łączna liczba punktów MNiSW to 440. Prace te do dnia 03.02.2021r. były cytowane 29 razy (bez autocytowań) wg bazy WoS i Scopus. Ponadto, 1 praca została złożona (w trakcie recenzji) do czasopisma Solar RRL (Wiley), jedna pozostaje w przygotowaniu (lub została już złożona) do czasopisma Bioelectrochemistry. Natomiast z żalem stwierdzam, iż Doktorantka nie dołączyła do dysertacji swoich osiągnięć w zakresie popularyzacji własnych wyników badań, choć ma ich zapewne wiele. Wysokie umiejętności prezentowania i dyskusowania wyników miałem okazję śledzić w trakcie wygłaszanego przez Nią referatu w ramach 61 Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Krakowie, w dniach 17-21 września 2018r.

Uwagi i komentarze do pracy

Rozprawa Pani mgr Eweliny Seta-Wiaderek jest zredagowana wyjątkowo starannie i rzetelnie, z zachowaniem wszelkich zasad poprawnej polszczyzny. W ponad dwustustronicowej pracy doszukałem się jedynie kilku brakujących liter/cyfr: „działających w dziedzinie” (str. 52), „a także na większości” (str. 72), „szybkości polaryzacji ... mV·s⁻¹” (str. 122), trzech drobnych błędów: „buforze fosforanowym (pH=7,2)” -powinno być (pH=7,0) (str. 124), „fotografii E7(B)” -powinno być E7(A) (str. 157), „którą go syntezowała” -powinno być „która” (str. 176) oraz czterech niefortunnych zwrotów: „elektroaktywnych mikroorganizmów” (str. 52), „w surowych środowiskach” (str. 68), „usprawnia przewodnictwo” (str. 143), „zwiększa porowatość elektrody GC” (str. 148).

Z obowiązku recenzenta proponuje natomiast kilka punktów do przemyślenia i dyskusji:

- 1) Rozważanie procesów elektrochemicznych w kontekście redukcji/utleniania oraz adsorpcji/desorpcji wodoru wymaga od czytelnika wyjątkowego skupienia, ścisłego powiązania tekstu z fragmentami widm elektrochemicznych prezentowanych na rysunkach oraz sporej wiedzy i doświadczenia. Autorka dość swobodnie i wymiennie stosuje bowiem terminy „proton”, „wodór”, „H”, „sorpcja”, „desorpcja”, „utlenianie” czy „redukcja” nie wyjaśniając o jaką konkretnie

formę wodoru chodzi (jon, atom, cząsteczka). Na przykład: „*gdy proton lub wodór są bardziej dostępne*” (str. 92), „*zanika pik desorpcji wodoru w procesie anodowym*” (str. 138), „*procesach adsorpcji/absorpcji oraz desorpcji wodoru*” (str. 139), „*desorpcji wodoru*” i „*zaadsorbowanego H*” (str. 141), „*adsorpcji/absorpcji wodoru, a następnie wydzielenie H₂*” (str. 142). Piki widoczne na przebiegach anodowych CV to zapewne utlenianie wodoru, a nie tylko proces jego desorpcji, przywoływany wielokrotnie w Rozdziale 9.1.

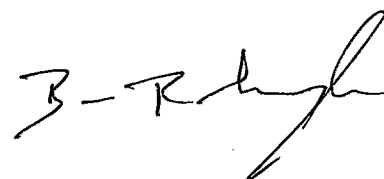
- 2) Na stronie 116 podano, że elektrody (płytki GC) miały wymiar „*2 cm na 1 cm*”, a „*warstwę katalityczną nanoszono na połowie ich powierzchni (1 cm²)*”. Na stronie 119 czytamy „*zawiesinę zalewano wyjałowione płytki z węgla szklistego z pozostawieniem ok. 5 mm od góry*” i dalej na stronie 121 „*na powierzchnię elektrody GC (1 cm²)*” i stronie 123 „*płytki z węgla szklistego o wymiarach 1 na 1 cm*”. Podane informacje, co do powierzchni stosowanych elektrod GC wymagają doprecyzowania.
- 3) W Rozdziale 7.2. Pkt. 2 podano „*dodawano 50 μl zawiesiny o OD₆₀₀=0,1*”, moim zdaniem chodzi o zawiesinę pierwotną jeszcze przed rozcieńczeniem, o bliżej nie określonej gęstości optycznej OD₆₀₀.
- 4) Na stronie 121 przytoczono informację, że „*tusz MWCNTs nanoszono (31 μl) na powierzchnię elektrody GC (1 cm²)*”, co tłumaczy tak ściśle określoną objętość dozowanego tuszu?
- 5) Strona 122 „*3,0 mol·dm⁻³ roztwór kwasu mlekowego (CH₃CH(OH)CO₂H) stabilizowany 0,4 mol·dm⁻³ roztworem siarczanu (VI) miedzi (II) o pH=9,0*.” W tym przypadku chodzi raczej o stabilizację roztworu siarczanu miedzi roztworem kwasu mlekowego.
- 6) Można by przypuszczać, że na rysunku E26A. powinien być widoczny sygnał utleniania nanocząstek rutenu naniesionych na elektrodę GC, ale przeprowadzony eksperyment tego nie potwierdził, jak zatem to wyjaśnić?
- 7) W Rozdziale 11.2.4. na stronie 204 podano, że oznaczona „*zawartość Ru w matrycy biologicznej na powierzchni elektrody z węgla szklistego o powierzchni 1 cm² jest na poziomie przynajmniej 10⁻¹² mola*.” Trudno mi uwierzyć w tak niewiarygodnie wysoką czułość uzyskaną dla techniki LA-ICP-MS, jeżeli „*średnica obszaru skupienia wiązki promieniowania lasera wynosiła 150 μm*.”
- 8) Mogę się jedynie domyślać jak wiele krzywych CV zarejestrowano dla każdej z wytworzonych elektrod. Różnice pomiędzy gęstością prądów dla procesów redukcji jonów wodoru i CO₂ są na tyle subtelne, że należy zadać pytania jaką powtarzalnością i odtwarzalnością cechowały się wyznaczone wartości *prądów netto* w obrębie jednego typu elektrod.

Reasumując, w odniesieniu do meritum pracy trudno sformułować jakiegokolwiek zastrzeżenia merytoryczne. Sygnalizowane przeze mnie uwagi dotyczą jedynie zagadnień znikomej rangi i nie rzutują na moją bardzo wysoką ocenę. Uważam, że praca wnosi szereg nowych istotnych informacji do dziedziny zgłębianej wiedzy. Należy podkreślić, iż podjęta tematyka dotyczy bardzo trudnych i złożonych procesów (bio-)elektrochemicznych, których interpretacja wymaga zarówno bogatego zaplecza badawczego jak i dobrze ugruntowanej wiedzy, doświadczenia oraz niewątpliwie pokory i poświęcenia ze strony eksperymentatora.

Wniosek końcowy

W mojej ocenie przedłożona rozprawa to oryginalny i istotny przyczynek do rozwiązania kluczowego problemu badawczego za jaki należy uznać poszukiwanie trwałych i efektywnie działających katalizatorów elektrochemicznego procesu redukcji dwutlenku węgla. Doktorantka udowodniła, iż posiada szeroką interdyscyplinarną wiedzę w reprezentowanej dyscyplinie i ma wybitne umiejętności prowadzenia pracy naukowej. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa mgr Eweliny Seta-Wiaderek pt. „*Hybrydowe układy bioelektrokatalityczne do redukcji dwutlenku węgla*” **spełnia wszystkie wymagania odpowiednich przepisów prawnych i zwyczajowych stawianych pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Eweliny Seta-Wiaderek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę proekologiczne znaczenie podjętej tematyki, zakres przedsięwziętych badań, ich interdyscyplinarność i oryginalność, którą wyraża współautorstwo 5 opublikowanych i 2 złożonych artykułów w prestiżowych czasopismach naukowych o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania IF, a także ich wysoki potencjał naukowy i aplikacyjny, przedkładam Radzie Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego **wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Seta-Wiaderek.**





AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ i BIOCHEMII
Prof. dr hab. inż. Bogusław Baś

Kraków, dn. 03.02.2021r.

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Seta-Wiaderek
pt. „Hybrydowe układy bioelektrokatalityczne do redukcji dwutlenku węgla”**

Biorąc pod uwagę proekologiczne znaczenie podjętej tematyki, zakres przedsięwziętych badań, ich interdyscyplinarność i oryginalność, którą wyraża współautorstwo pięciu opublikowanych i dwóch złożonych artykułów w prestiżowych czasopismach naukowych o bardzo wysokim współczynniku oddziaływania IF, a także ich wysoki potencjał naukowy i aplikacyjny, przedkładam do rozważenia Radzie Dyscypliny Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego **wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Seta-Wiaderek.**

z poważaniem

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'B. Baś'.

