



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ



PODPIS ZAUFANY

MAŁGORZATA
CZICHY

01.09.2026 16:43:02 GMT+0200
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

Gliwice, 1 września 2026 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgra Bartłomieja Bartona

pt.: *Elektrochemiczne narzędzia diagnostyczne w pomiarach gazowego nadtlenu wodoru*

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została zrealizowana w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Promotorem pracy jest dr hab. Dariusz Guziejewski, prof. UŁ.

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi Uchwała Komisji UŁ ds. stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne z dnia 1 lipca 2026 roku. Przedłożona do oceny rozprawa doktorska ma formę zbioru opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych, o którym mowa w art. 187 ust. 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Cykl publikacji uzupełnia autoreferat Doktoranta.

2. Określenie celów badań i zasadniczego problemu naukowego

Przedmiotem rozprawy są badania dotyczące **elektrochemicznej detekcji nadtlenu wodoru w fazie gazowej**. Głównym celem pracy było opracowanie i rozwój metod jego oznaczania oraz określenie czynników wpływających na właściwości analityczne projektowanych układów pomiarowych.

Zasadniczy problem naukowy rozprawy dotyczy zatem **ustalenia, w jaki sposób chemia układu Cu-H₂O₂, właściwości powierzchni elektrody, skład fazy elektrolitowej oraz geometria układu pomiarowego kształtują odpowiedź elektrochemiczną układu na obecność nadtlenu wodoru w fazie gazowej**. Problem ten rozwijano poprzez badania mechanizmu procesów z udziałem miedzi, modyfikację powierzchni elektrod i środowiska elektrolitowego oraz zmianę organizacji transportu analitu z wykorzystaniem granicy trzech faz i rozwój sposobu rejestracji sygnału elektrochemicznego.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
inicjatywa doskonałości



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Rozprawa ma formę cyklu czterech artykułów naukowych dotyczących elektrochemicznej detekcji gazowego nadtlenu wodoru. Dla przejrzystości dalszej części recenzji artykuły te oznaczam symbolami P1-P4, zgodnie z kolejnością ich przedstawienia w rozprawie. **Artykuły wchodzące w skład rozprawy wpisują się w dyscyplinę nauki chemiczne, przede wszystkim w zakresie elektrochemii i chemii analitycznej.** Doktorant jest pierwszym autorem trzech z czterech artykułów. Cykl uzupełnia **autoreferat** wraz z wykazem skrótów oraz streszczeniami w języku polskim i angielskim. Autoreferat obejmuje wprowadzenie literaturowe wraz z bibliografią, przedstawienie tematyki i celu badań, opis stosowanych układów pomiarowych, omówienie wyników badań własnych oraz zestawienie najważniejszych osiągnięć naukowych. W dalszej części opracowania przedstawiono ponownie wykaz cyklu publikacji oraz dodatkowo informacje dotyczące pozostałego dorobku naukowego i doświadczenia badawczego Doktoranta.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

4.1. Spójność cyklu publikacji i ocena autoreferatu

Publikacje tworzące rozprawę łączy wspólny cel związany z rozwojem elektrochemicznych metod detekcji nadtlenu wodoru w fazie gazowej. Ich spójność nie wynika jednak wyłącznie z zastosowania tego samego analitu. Kolejne badania dotyczą różnych, wzajemnie powiązanych elementów układu pomiarowego, przy czym część badań mechanistycznych i optymalizacyjnych prowadzona była w fazie ciekłej.

P1 stanowi punkt wyjścia do poznania procesów zachodzących w układzie Cu-PAA-H₂O₂ i mechanizmu powstawania odpowiedzi katodowej. W P2 uwaga zostaje skierowana na powierzchnię elektrody i możliwość wykorzystania jej modyfikatorów. P3 rozwija zagadnienie składu środowiska elektrolitowego, ze szczególnym uwzględnieniem roli polielektrolitów. W P4 następuje natomiast zasadnicza zmiana geometrii układu pomiarowego, polegająca na wykorzystaniu granicy gaz-ciecz-ciało stałe i skróceniu drogi transportu H₂O₂ do obszaru reakcji elektrodowej. W rezultacie badania można postrzegać jako przejście od poznania mechanizmu procesu, poprzez modyfikację powierzchni elektrody i środowiska elektrolitowego, do zmiany architektury układu pomiarowego.

Autoreferat umożliwia odtworzenie tego programu badań, jednak zależności pomiędzy poszczególnymi etapami mogły zostać zaakcentowane wyraźniej. Doktorant częściej przedstawia kolejne badania chronologicznie niż wskazuje, która obserwacja lub które ograniczenie wcześniejszego rozwiązania stało się przesłanką do podjęcia następnego etapu.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

Szczególnie interesująca jest relacja pomiędzy P3 i P4: zmiana geometrii układu sprawia, że polielektrolity, korzystne we wcześniejszych rozwiązaniach, przestają być niezbędnym elementem układu.

Nie traktuję tego jako braku spójności rozprawy. Przeciwnie, **analiza publikacji wskazuje, że cykl jest naukowo powiązany silniej, niż wynika to z samego sposobu jego przedstawienia w autoreferacie.**

4.2. Ocena przebiegu badań i najważniejszych wyników P1-P4

Nie podejmuję tu ponownej recenzji poszczególnych publikacji, które przeszły już procedury recenzyjne, lecz oceniam je jako elementy jednej rozprawy doktorskiej. Zwracam więc uwagę także na zależności ujawniające się dopiero przy łącznej analizie cyklu oraz na to, na ile zostały one wyraźnie pokazane w autoreferacie.

P1 - rozpoznanie mechanizmu i powstanie platformy Cu-PAA- H₂O₂

Pierwsza publikacja stanowi mechanistyczną podstawę dalszych prac. Jej istotną wartością jest to, że nie ograniczono się do wykazania wzrostu prądu w obecności H₂O₂, lecz podjęto próbę rozdzielenia wpływu poszczególnych składników złożonego układu Cu-PAA-H₂O₂. Zastosowano eksperymenty kontrolne dotyczące obecności tlenu, stężenia Cu(II), zawartości poli(kwasu akrylowego) (PAA), pH, sposobu osadzania miedzi oraz parametrów czasowych technik elektrochemicznych.

Szczególnie interesujące są doświadczenia wskazujące, że charakterystyczna silna odpowiedź katodowa nie może być wyjaśniona wyłącznie aktywnością metalicznej miedzi osadzonej na elektrodzie, lecz wymaga obecności rozpuszczonych form miedzi i poprzedzających etapów chemicznych.

Uzyskane wyniki uzasadniły zaproponowanie regeneracyjnego mechanizmu elektrokatalitycznego, w którym przemiany Cu(II)/Cu(I) są sprzężone z reakcjami H₂O₂ i powstawaniem reaktywnych form tlenu. Interpretacja ta jest interesująca i zgodna z obserwowanym charakterem odpowiedzi elektrochemicznej, należy jednak podkreślić, że **identyfikacja konkretnych ROS biorących bezpośredni udział w etapie elektrodowym ma charakter przede wszystkim pośredni.** Publikacja dostarcza przekonujących przesłanek dla obecności sprzężonego etapu chemicznego i roli rozpuszczonych form miedzi, natomiast szczegółowy mechanizm dotyczący np. udziału O₂^{•-} i •OH należy traktować raczej jako dobrze umotywowaną hipotezę niż jednoznacznie udowodniony ciąg reakcji. Pełniejsza weryfikacja zaproponowanego mechanizmu wymagałaby



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

bezpośredniego lub komplementarnego śledzenia powstających reaktywnych form tlenu, np. z wykorzystaniem EPR, odpowiednich sond chemicznych lub eksperymentów z selektywnymi wygaszaczami ROS. Sami autorzy w zakończeniu P1 posługują się jednak określeniami wskazującymi na postulowany charakter mechanizmu.

Wartościowym rezultatem P1 było również wykorzystanie rozpoznanego procesu do oznaczania H_2O_2 w fazie gazowej. Na uwagę zasługuje uzyskana wysoka czułość, jednak przy interpretacji parametrów analitycznych należy pamiętać, że stężenie H_2O_2 w fazie gazowej **nie było wyznaczane eksperymentalnie niezależną metodą, lecz szacowane na podstawie stężenia roztworu z wykorzystaniem prawa Henry’ego**. Jest to ograniczenie metrologiczne, które powraca w kolejnych publikacjach cyklu.

Interesującą, lecz niewyjaśnioną obserwacją P1 jest występowanie dwóch zakresów odpowiedzi kalibracyjnej o wyraźnie różnych nachyleniach. Zjawisko to nabiera większego znaczenia w świetle dalszych prac, ponieważ pojawia się ponownie w P2 i częściowo (w zmienionej postaci zależności) w P4. Wskazuje ono, że wraz ze wzrostem stężenia H_2O_2 może dochodzić do zmiany etapu kontrolującego szybkość procesu, ograniczenia cyklu katalitycznego lub zmian transportowych. Sam empiryczny podział danych na dwa zakresy liniowe nie wyjaśnia przyczyny tego zachowania.

P2 - modyfikacja powierzchni elektrody i wykorzystanie pośredniego sygnału analitycznego

P2 rozszerza wcześniejszą koncepcję poprzez porównanie niemodyfikowanych SPE oraz elektrod modyfikowanych ftalocyjaniną kobaltu(II) (CoPC) i błękitem pruskim (PB). Za wartościowy uznaje fakt, że wyniki nie prowadzą do prostego wniosku „modyfikacja oznacza lepszy sensor”. Przy bezpośredniej redukcji H_2O_2 , przy potencjale około -0,75 V względem srebrnej elektrody quasi-odniesienia, najwyższą czułość wykazuje bowiem niemodyfikowana węglowa SPE.

Znaczenie błękitu pruskiego ujawnia się jednak w innym aspekcie. Zastosowanie układu redoks PB/PW (błękit pruski/biel pruska) w obecności Cu(II) umożliwia pośrednie oznaczanie H_2O_2 na podstawie sygnału przy około -0,1 V. **Korzyścią nie jest więc jedynie wzrost prądu, lecz możliwość przeniesienia oznaczenia do znacznie mniej ujemnego zakresu potencjałów**, a tym samym zmniejszenia ryzyka nakładania się procesów zachodzących przy bardziej ujemnych potencjałach, w szczególności redukcji tlenu i wydzielania wodoru. Stanowi to istotną korzyść analityczną rozwiązania przedstawionego w P2.

Silne wzmocnienie odpowiedzi w układzie PB-Cu(II)- H_2O_2 określono jako efekt synergistyczny. Sama obserwacja eksperymentalna jest przekonująca, natomiast proponowane wyjaśnienie, zgodnie z którym reaktywne formy tlenu wymieniają elektrony z PB szybciej niż sam H_2O_2 pozostaje w P2 postulatem. P3 częściowo rozwija ten aspekt poprzez badania EIS.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

Z kolei badania nad CoPC-SPE pozwoliły wykazać ograniczenia tego modyfikatora. **Silna kataliza redukcji tlenu, przemiany redoks centrów kobaltowych w CoPC oraz nakładanie się tych odpowiedzi z procesami związanymi z redukcją Cu(II) i reakcjami H₂O₂ utrudniają jednoznaczną interpretację odpowiedzi elektrochemicznej i ograniczają użyteczność analityczną tej elektrody.**

Wynik ten ma jednak istotną wartość porównawczą, pokazując, że zastosowanie dodatkowego modyfikatora elektrokatalitycznego nie musi prowadzić do poprawy parametrów sensora. Warto przy tym zauważyć, że wykorzystano handlowe CoPC-SPE, natomiast w P2 podano typy elektrod i ich powierzchnię roboczą, bez określenia zawartości modyfikatora fazy redoks w materiale elektrody.

Nie można zatem wykluczyć, że na intensywność własnej odpowiedzi modyfikatora wpływa również jego udział w warstwie aktywnej, czego na podstawie przedstawionych danych nie można zweryfikować.

W P2 ponownie obserwowano dwa zakresy kalibracyjne o różnej czułości. Na uwagę zasługuje wskazanie „trzech niezależnych serii pomiarowych”. Krzywe kalibracyjne dla porównywanych SPE wyznaczono na podstawie trzech niezależnych serii, jednak z publikacji nie wynika jasno, czy oznaczało to każdorazowe użycie nowych SPE, czy kolejne oznaczenia wykonywane przy użyciu tej samej elektrody. Dla jednorazowych elektrod sitodrukowanych rozróżnienie **pomiędzy powtarzalnością odpowiedzi pojedynczego sensora a odtwarzalnością pomiędzy egzemplarzami sensora** ma istotne znaczenie analityczne.

P3 - świadome projektowanie fazy elektrolitowej

P3 oceniam szczególnie pozytywnie z punktu widzenia rozwoju koncepcji rozprawy. W pracy tej polielektrolit przestaje być traktowany wyłącznie jako medium zatrzymujące wodę i ułatwiające pochłanianie gazowego H₂O₂, a staje się **aktywnie projektowanym elementem sensora**, oddziałującym z formami Cu(II) oraz wpływającym na transport masy, właściwości środowiska elektrolitowego i przebieg procesu elektrokatalitycznego.

Systematycznie porównano **PAA, poli(kwas 2-akryloamido-2-metylo-1-propanosulfonowy) (pAMPS)** oraz **kopolimer akryloamidu i kwasu akrylowego (pAAMAA)**, przy czym dla pAMPS analizowano również wpływ stopnia zobojętnienia i pH. Obserwacje voltamperometryczne uzupełniono m.in. badaniami wpływu stężenia polimeru, pomiarami chronoamperometrycznymi oraz, w części dotyczącej układu z PB, pomiarami impedancyjnymi. Autorzy wskazują, że zachowanie układu zależy równocześnie od **kompleksowania i elektrochemicznej dostępności form Cu(II), kinetyki przemian w układzie Cu-H₂O₂, lepkości środowiska i transportu masy oraz oddziaływań polimer-analit.**



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.

Małgorzata Czichy

Prof. PŚ

Bardzo dobrym elementem jest powiązanie pogorszenia odpowiedzi przy większej zawartości pAAmAA z ograniczeniem transportu masy. Interpretację tę wsparto pomiarami chronoamperometrycznymi, w których dla modelowego układu redoks Fe(III)/Fe(II) obserwowano zmniejszanie się wyznaczonych współczynników dyfuzji wraz ze wzrostem stężenia kopolimeru. Podobnie wartościowy jest eksperyment, w którym do układu $\text{KNO}_3/\text{Cu(II)}$ stopniowo dodawano pAMPS. Wzrost zawartości polielektrolitu prowadził do **systematycznego osłabienia, a przy stężeniu zbliżonym do 1% niemal całkowitego zaniku sygnału redukcji Cu(II)**. Stanowi to wyraźną eksperymentalną przesłankę dla zmniejszenia elektrochemicznej dostępności form Cu(II) wskutek ich oddziaływania z pAMPS.

Tutaj też interesującym rozwinięciem P2 jest zastosowanie EIS do oceny wpływu Cu(II) na właściwości elektrochemiczne warstwy PB. Obserwowane po dodaniu Cu(II) zmniejszenie efektywnego oporu przeniesienia ładunku wskazuje, że obecność jonów miedzi wpływa na kinetykę procesów zachodzących w warstwie PB. Interpretację tę uzupełniają pomiary SWV, w których porównano odpowiedź elektrody PB w obecności i nieobecności Cu(II), także przy zmiennym stężeniu H_2O_2 . **Łącznie wyniki te wzmacniają mechanistyczne uzasadnienie efektu synergistycznego postulowanego wcześniej w P2.**

Pewnej ostrożności wymaga natomiast interpretacja wpływu pH na zachowanie pAMPS. Największy sygnał redukcji Cu(II) występuje przy pH około 4,4, podczas gdy przy pH 2 największy jest prąd w zakresie bardziej ujemnych potencjałów. Wskazano, że jego znaczny wzrost może być częściowo związany z wydzielaniem wodoru. Wybór pH 2 do dalszych badań wymaga zatem ostrożności w rozstrzyganiu, jaka część wzrostu prądu odpowiada rzeczywistej poprawie odpowiedzi związanej z redukcją H_2O_2 . Zmiana pH wpływa jednak równocześnie na środowisko jonowe polielektrolitu i jego oddziaływanie z Cu(II), a zastosowanie NaOH dodatkowo wprowadza do układu jony Na^+ . Rozdzielenie wpływu samej aktywności protonów od pozostałych zmian składu roztworu wymagałoby dodatkowych eksperymentów kontrolnych.

Na pozytywną ocenę zasługuje również sposób potraktowania nieliniowej odpowiedzi uzyskanej dla pAAmAA w fazie gazowej. Autorzy nie próbują opisywać jej poprzez wydzielenie dwóch zakresów liniowych, lecz analizują wpływ parametrów SWV i wykazują, że zmiana amplitudy fali prostokątnej wpływa zarówno na wielkość sygnału, jak i jego położenie. **Przypisanie obserwowanej nieliniowości wyłącznie efektom związanym z amplitudą SWV wydaje się jednak zbyt daleko idące;** pełniejsze potwierdzenie tej interpretacji wymagałoby porównania kompletnych zależności kalibracyjnych wyznaczonych przy kilku wartościach amplitudy.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.

Małgorzata Czichy

Prof. PŚ

P4 - przejście do inżynierii granicy trzech faz

P4 stanowi jakościowo nowy etap cyklu. Zamiast dalszego komplikowania chemicznego składu sensora **zmieniono geometrię dostępu analitu do powierzchni elektrody**, wykorzystując granicę gaz-ciecz-ciało stałe. W tej konfiguracji H_2O_2 obecny w fazie gazowej dociera do obszaru interfejsu elektroda/elektrolit dostępnego także dla fazy gazowej, w którym możliwe jest jednoczesne zapewnienie transportu elektronowego i jonowego. Rozwiązanie to ogranicza konieczność transportu analitu przez makroskopową warstwę elektrolitu, charakterystyczną dla wcześniejszych konfiguracji. Należy przy tym zauważyć, że we wszystkich badaniach faza gazowa była generowana nad wodnym roztworem H_2O_2 , a zatem zawierała równocześnie H_2O_2 i parę wodną. **Względny udział obu składników w fazie gazowej, a w konsekwencji ich dostępność w obszarze interfejsu gaz-elektrolit w P2 i P3 oraz granicy trzech faz w P4, może zależeć od stężenia roztworu użytego do generowania gazowego H_2O_2 .** Ma to szczególne znaczenie w przypadku polielektrolitów o dużej zdolności zatrzymywania wody, ponieważ stopień uwodnienia warstwy może wpływać zarówno na podział H_2O_2 pomiędzy fazami, jak i na jego transport do powierzchni elektrody.

Odpowiedź sensora może zatem zależeć nie tylko od nominalnego stężenia H_2O_2 w fazie gazowej, lecz także od stosunku H_2O_2/H_2O w otoczeniu elektrody i wynikającego z niego stanu uwodnienia warstwy pomiarowej.

Na szczególnie pozytywną ocenę zasługuje screening materiałów elektrodowych oraz wybór elektrody węglowej zapewniającej odpowiednio niski i stabilny prąd tła oraz możliwość uzyskania odtwarzalnego kontaktu trójfazowego. Równie interesujący jest wynik dotyczący składu elektrolitu. W geometrii zastosowanej w P4 polielektrolity PAA i pAMPS, korzystne we wcześniejszych konfiguracjach ze względu na zdolność pochłaniania gazowego H_2O_2 , prowadziły do wydłużenia czasu stabilizacji odpowiedzi, natomiast prosty elektrolit zawierający KNO_3 i $Cu(II)$ okazał się korzystniejszy. Ostateczna konfiguracja opiera się właśnie na wodnym roztworze KNO_3 zawierającym jony Cu^{2+} . **Jest to istotny wynik pokazujący, że optymalny skład sensora nie jest cechą uniwersalną, lecz zależy od architektury transportu analitu.**

Istotne jest również rozróżnienie sygnału redukcji $Cu(II)$ od odpowiedzi rzeczywiście użytecznej analitycznie. Procesy elektrochemiczne miedzi mogą zachodzić na powierzchni elektrody pozostającej w kontakcie z elektrolitem, podczas gdy dostęp gazowego H_2O_2 jest przestrzennie związany przede wszystkim z obszarem granicy trzech faz. Z tego względu intensywność sygnału $Cu(II)$ nie musi bezpośrednio odzwierciedlać stężenia analitu w fazie gazowej. Autorzy koncentrują więc dalszą analizę na bardziej ujemnym zakresie potencjałów związanym z redukcją H_2O_2 .



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
inicjatywa doskonałości



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

W P4 ponownie pojawia się zmiana czułości przy większych stężeniach H_2O_2 . Tym razem powiązano ją z możliwością rozszerzania się obszaru reakcji z bezpośredniego sąsiedztwa granicy trzech faz na przylegającą część fazy ciekłej. **Pozytywnie oceniam fakt, że wyjaśnienie to zostało przedstawione jako hipoteza wymagająca dalszej weryfikacji**, a nie jako ostatecznie rozstrzygnięty mechanizm.

Istotnym elementem P4 jest także zastosowanie, obok klasycznej woltamperometrii fali prostokątnej (SWV), **elektrochemicznej spektroskopii faradajowskiej (EFS) oraz różnicowej woltamperometrii fali prostokątnej (DSWV)**. Techniki te wykorzystano w celu lepszego rozdzielania odpowiedzi faradajowskiej od prądów tła oraz zwiększenia czułości oznaczenia. Pozwoliło to na uzyskanie bardzo niskich statystycznie wyznaczonych granic wykrywalności, sięgających w przypadku DSWV rzędu $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$.

Ta niska wartość wymaga jednak właściwej interpretacji. Jest to **LOD wyznaczony statystycznie z zależności kalibracyjnej**, położony poniżej najniższego stężenia badanego eksperymentalnie, a stężenie H_2O_2 w fazie gazowej nadal określano pośrednio na podstawie równowagi opisanej prawem Henry'ego. **Wartość tę traktuję zatem jako bardzo dobry wskaźnik potencjalnej czułości zaproponowanej konfiguracji, nie zaś jako bezpośredni eksperymentalny dowód oznaczenia H_2O_2 na poziomie kilku femtomoli na litr**. Kwestia transportu analitu do elektroaktywnej strefy granicy trzech faz jest w pracach wprowadzie sygnalizowana, nie została jednak ilościowo powiązana z deklarowaną wartością LOD, np. poprzez oszacowanie, czy ilość H_2O_2 docierająca do tej strefy w czasie pomiaru może generować sygnał faradajowski wyraźnie odróżnialny od prądu tła.

Pozytywnym rozwinięciem części analitycznej są także pierwsze doświadczenia dotyczące wpływu gazów interferujących: NH_3 , NO_2 i SO_2 . Wykonano je w układzie trójfazowym z elektrolitem $\text{KNO}_3/\text{Cu(II)}$ i porównano z odpowiedzią na H_2O_2 . Próby te mają jednak przede wszystkim charakter jakościowy, ponieważ stężenia interferentów nie zostały ściśle zdefiniowane. Stanowią mimo to potrzebny krok w kierunku oceny selektywności zaproponowanego układu.

W autoreferacie warto byłoby wyraźniej zaakcentować także przytaczane powyżej pytania otwarte, ponieważ dobrze pokazują one zarówno złożoność badanego układu, jak i kierunki dalszej weryfikacji zaproponowanych interpretacji.

4.3. Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej Doktoranta

Oceny ogólnej wiedzy teoretycznej Doktoranta dokonuję przede wszystkim na podstawie sposobu przedstawienia podstaw naukowych rozprawy oraz interpretacji wyników w autoreferacie. **Dokument ten potwierdza dobre przygotowanie Doktoranta w zakresie elektrochemii i chemii analitycznej**. Część literaturowa została skonstruowana logicznie: od biologicznego i praktycznego znaczenia nadtlenu wodoru, poprzez problem jego oznaczania w fazie gazowej



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.

Małgorzata Czichy

Prof. PŚ

i przegląd metod analitycznych, do elektrochemicznych metod detekcji i uzasadnienia podjętej problematyki badawczej. Dobór literatury jest odpowiednio szeroki i obejmuje zarówno prace podstawowe, jak i nowsze doniesienia dotyczące oznaczania nadtlenu wodoru.

Cennym elementem jest również próba odniesienia uzyskanych parametrów analitycznych do danych literaturowych. **Porównywanie wartości czułości i granic wykrywalności wymaga jednak ostrożności**, ponieważ zestawione rozwiązania różnią się techniką analityczną, konstrukcją sensora, sposobem kontaktu analitu z elementem czułym oraz procedurą wyznaczania LOD i stężenia H_2O_2 . Zestawienie to dobrze pokazuje miejsce opracowanej metody na tle literatury, nie powinno jednak służyć do ścisłego rankingu czułości poszczególnych rozwiązań.

Pozytywnie oceniam także sposób omawiania wyników badań własnych. Doktorant wykazuje znajomość procesów elektrodowych sprzężonych z reakcjami chemicznymi, elektrokatalizy, właściwości elektrod modyfikowanych oraz transportu masy w układach wielofazowych. **Potrafi łączyć obserwowaną odpowiedź elektrochemiczną ze składem chemicznym układu, transportem analitu i konstrukcją sensora.** Dobrym przykładem jest analiza układów zawierających miedź, obejmująca przemiany Cu(II)/Cu(I) , rolę metalicznego osadu $\text{Cu}_{(s)}$ oraz możliwość udziału nanocząstek Cu^0 . Podjęto przy tym próbę rozdzielenia znaczenia osadu metalicznego od procesów związanych z formami miedzi obecnymi w roztworze. W dalszych etapach badań analizowano także wpływ polielektrolitów, modyfikatorów powierzchni i sposobu dostarczania analitu do obszaru reakcji elektrodowej.

Pewnej ostrożności wymagają niektóre szczegółowe interpretacje mechanistyczne, zwłaszcza przypisanie $\text{O}_2^{\cdot-}$ i $\cdot\text{OH}$ określonej roli bez ich bezpośredniej identyfikacji oraz szczegółowe wyjaśnienie synergicznego współdziałania PB i form miedzi. **Nie zmienia to jednak pozytywnej oceny przygotowania teoretycznego Doktoranta, a wskazuje przede wszystkim na konieczność ostrożnego formułowania wniosków w przypadku tak złożonego układu.**

Całość potwierdza, że Doktorant posiada wiedzę teoretyczną pozwalającą na analizę i interpretację złożonych procesów elektrochemicznych oraz ich powiązanie ze składem chemicznym, transportem masy i konstrukcją badanego układu. Ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta oceniam pozytywnie.

4.4. Ocena umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Analiza autorstwa publikacji oraz deklaracji udziału współautorów wskazuje na znaczący i rosnący udział Doktoranta w realizacji badań stanowiących podstawę rozprawy. W P1 Doktorant jest trzecim autorem, a zgodnie z deklaracją CRediT uczestniczył w realizacji badań, analizie formalnej, opracowaniu danych i walidacji oraz w redakcji manuskryptu. W trzech kolejnych publikacjach występuje jako pierwszy autor. Deklaracje dla P2-P4 przypisują mu konsekwentnie realizację badań, formalną analizę i opracowanie danych, ich wizualizację oraz udział w przygotowaniu pierwszej wersji manuskryptów; zaś w P3 i P4 także udział w ich późniejszej redakcji.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

Koncepcja badań i zasadnicza metodologia były natomiast, zgodnie z deklaracjami CRediT oraz oświadczeniami, przypisane przede wszystkim bardziej doświadczonym członkom zespołu, co jest naturalne dla pracy doktorskiej realizowanej w ramach wcześniej rozwijanego programu badawczego. Nie ma zatem podstaw, aby przedstawiać Doktoranta jako wyłącznego autora koncepcji całego kierunku badań. Z drugiej strony zakres wykonanej przez niego pracy eksperymentalnej i analitycznej, pierwsze autorstwo trzech publikacji, przygotowywanie manuskryptów oraz udział w kolejnych etapach optymalizacji wskazują, że **nabył umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej w zakresie objętym rozprawą**. Szczególnie P3 i P4 pokazują już nie tylko wykonanie serii pomiarowej, lecz konieczność podejmowania decyzji dotyczących doboru warunków, materiałów i sposobu prowadzenia analizy danych.

4.5. Ocena oryginalnego rozwiązania problemu naukowego

Za zasadniczy problem naukowy rozprawy uznaję opracowanie sposobu efektywnej elektrochemicznej transdukcji śladowych ilości H_2O_2 obecnego w fazie gazowej, z uwzględnieniem złożonego mechanizmu procesów $\text{Cu-H}_2\text{O}_2$ oraz ograniczeń transportowych i elektrochemicznych charakterystycznych dla układów gazowych.

Oryginalność rozprawy nie sprowadza się do uzyskania kolejnych wartości LOD. Istotniejsze jest **stopniowe rozpoznanie i świadome kształtowanie kolejnych elementów całego procesu detekcji**. Do najważniejszych osiągnięć zaliczam:

- uzyskanie i mechanistyczną analizę silnej odpowiedzi katalitycznej układu $\text{Cu-PAA-H}_2\text{O}_2$ oraz wykazanie istotnej roli rozpuszczonych form miedzi i sprzężonych etapów chemicznych;
- rozwinięcie koncepcji poprzez zastosowanie powierzchniowych mediatorów redoks i wykazanie, że PB umożliwia przeniesienie detekcji do mniej ujemnego zakresu potencjałów, a korzyść z modyfikacji elektrody nie musi polegać wyłącznie na zwiększeniu bezwzględnej wartości prądu;
- wykazanie, że rodzaj polielektrolitu wpływa na dostępność miedzi, transport i parametry odpowiedzi, a zatem skład fazy elektrolitowej jest aktywnym elementem konstrukcji sensora;
- opracowanie konfiguracji trójfazowej, w której poprzez zmianę geometrii interfejsu ograniczono makroskopową drogę transportu analitu przez fazę ciekłą i skrócono drogę transportu gazowego H_2O_2 do elektrochemicznie aktywnego obszaru granicy faz;
- zastosowanie, obok klasycznej SWV, technik EFS i DSWV w celu poprawy rozdzielania odpowiedzi faradajowskiej od tła i zwiększenia czułości oznaczenia.

Rozpatrywane łącznie wyniki pokazują, że **efektywność elektrochemicznego oznaczania gazowego H_2O_2 można poprawiać na kilku wzajemnie sprzężonych poziomach: poprzez kontrolę chemii mediatora, powierzchni elektrody, właściwości fazy elektrolitowej, geometrii kontaktu faz oraz sposobu rejestracji sygnału**. To właśnie tę wielopoziomą strategię optymalizacji układu uważam za najważniejszy oryginalny wkład cyklu.



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

5. Uwagi i zagadnienia do dyskusji

Przedstawione wcześniej uwagi dotyczą przede wszystkim granic interpretacji niektórych wyników oraz zakresu walidacji zaproponowanych rozwiązań. Nie podważają one wartości przeprowadzonych badań, lecz wskazują zagadnienia, które w mojej ocenie stanowią interesujący punkt wyjścia do dyskusji z Doktorantem, np.:

- a) **Mechanizm procesów w układzie Cu-H₂O₂ (P1, P2).** W proponowanym mechanizmie istotną rolę przypisano przemianom Cu(II)/Cu(I), tlenowi cząsteczkowemu oraz reaktywnym formom tlenu (ROS). Które elementy tego mechanizmu Doktorant uważa za najlepiej potwierdzone eksperymentalnie, a które pozostają przede wszystkim hipotezą mechanistyczną? Jakie doświadczenie pozwoliłoby najskuteczniej rozdzielić bezpośredni wkład elektroredukcji H₂O₂ od sygnału wynikającego z reakcji sprzężonych z cyklem Cu(II)/Cu(I) i udziałem ROS?
- b) **Charakter odpowiedzi kalibracyjnej (P1, P2, P4).** W kilku konfiguracjach obserwowano zmianę nachylenia zależności kalibracyjnej wraz ze zmianą stężenia H₂O₂. Czy Doktorant wiąże to z fizykochemiczną zmianą etapu kontrolującego proces, ograniczeniami transportowymi lub częściowym nasyceniem układu, czy raczej traktuje jako empiryczny sposób opisu nieliniowej odpowiedzi? Jakie doświadczenie pozwoliłoby rozróżnić te możliwości? W tym kontekście proszę również o wyjaśnienie, czy niezależne serie kalibracyjne z wykorzystaniem SPE wykonywano na różnych egzemplarzach elektrod.
- c) **H₂O₂ w fazie gazowej i rola wody (P2-P4).** Faza gazowa była generowana nad wodnym roztworem H₂O₂, a zatem zawierała jednocześnie analit i parę wodną. Jak Doktorant ocenia wpływ wzajemnego udziału H₂O₂ i H₂O w fazie gazowej oraz stopnia uwodnienia warstwy polielektrolitowej na odpowiedź sensora? W P4 bezpośrednią detekcję gazowego H₂O₂ powiązano z jego dostępem do elektrochemicznie aktywnego obszaru granicy trzech faz, bez konieczności transportu przez makroskopową warstwę elektrolitu. Jak Doktorant rozumie mechanizm transportu i reakcji H₂O₂ w tej strefie: czy analit reaguje bezpośrednio po dotarciu z fazy gazowej do obszaru granicy trzech faz, czy wcześniej przechodzi lokalnie do fazy ciekłej? Jakie doświadczenie pozwoliłoby rozróżnić te możliwości?
- d) **Walidacja bardzo niskich stężeń H₂O₂.** Dla najbardziej czułych wariantów metody wyznaczono statystyczne granice wykrywalności niższe od najniższych stężeń objętych eksperymentalnymi krzywymi kalibracyjnymi, a stężenie H₂O₂ w fazie gazowej określano pośrednio. Jak Doktorant zaprojektowałby niezależną walidację oznaczeń w tym zakresie stężeń, bez opierania wartości stężenia wyłącznie na prawie Henry'ego? Jakie czynniki - m.in. wilgotność, zawartość tlenu, przepływ gazu i skład matrycy - należałoby przy takiej walidacji kontrolować?



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002

0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INICJATYWA DOSKONAŁOŚCI



Wydział
Chemiczny

Katedra Fizykochemii
i Technologii Polimerów

dr hab. inż.
Małgorzata Czichy
Prof. PŚ

Do drobnych uwag terminologicznych i redakcyjnych należy m.in. użycie określenia „morfologia piku anodowego”, gdzie bardziej precyzyjne byłoby odniesienie do jego kształtu lub określonych parametrów. W części literaturowej zbyt kategorycznie sformułowano stwierdzenie dotyczące braku absorpcji H_2O_2 w zakresie UV. W autoreferacie występują ponadto pojedyncze niezręczności składniowe, niezgodności gramatyczne oraz niejednorodności zapisu, m.in. w oznaczeniu techniki UV-Vis / UV-VIS. Uwagi te mają charakter drugorzędny wobec wartości merytorycznej rozprawy oraz staranności opracowania.

6. Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedstawiona rozprawa stanowi tematycznie i naukowo powiązany cykl badań dotyczących elektrochemicznej detekcji nadtlenu wodoru w fazie gazowej. **Rozpatrywane łącznie prace obejmują zarówno poznanie procesów zachodzących w układzie Cu-polielektrolit- H_2O_2 , badania wpływu materiału elektrody i środowiska elektrolitowego, jak i rozwój konstrukcji układu pomiarowego poprzez zastosowanie granicy trzech faz.** Za wartościowe uznaję szerokie wykorzystanie metod elektrochemicznych, prowadzenie badań mechanistycznych i analitycznych oraz poszukiwanie rozwiązań uwzględniających nie tylko wielkość uzyskiwanego sygnału, ale również warunki jego generowania i transport analitu. Przedstawione w recenzji uwagi mają charakter szczegółowy i nie podważają zasadniczej wartości naukowej rozprawy ani jej głównych osiągnięć.

W mojej ocenie rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Doktoranta w dyscyplinie nauki chemiczne oraz potwierdza jego umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedstawione badania prowadzą także do oryginalnego rozwiązania problemu naukowego dotyczącego elektrochemicznej detekcji śladowych ilości H_2O_2 w fazie gazowej, w szczególności poprzez rozwój sposobu organizacji układu pomiarowego i transportu analitu do powierzchni elektrody.

Reasumując, rozprawę doktorską mgr. Bartłomieja Bartona pt. *Elektrochemiczne narzędzia diagnostyczne w pomiarach gazowego nadtlenu wodoru*, przygotowaną pod kierunkiem dr. hab. Dariusza Guziejewskiego, prof. UŁ, **oceniam pozytywnie i stwierdzam, że spełnia wymagania określone w art. 187 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce oraz została przedstawiona w formie przewidzianej w art. 187 ust. 3 tej ustawy. W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.**

Z wyrazami szacunku,

Małgorzata Czichy



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Politechnika Śląska

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002
0211 3056

Wydział Chemiczny

ul. Strzody 9, pok. 111B, 44-100 Gliwice

+48 32 237 17 36

Małgorzata.Czichy@polsl.pl