

Białystok, 15 czerwca 2016 r.

Ocena rozprawy habilitacyjnej dorobku naukowego oraz działalności organizacyjnej i dydaktycznej dr Iwony Rutkowskiej

w związku z jej przewodem habilitacyjnym prowadzonym przez Radę Wydziału Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

Iwona Rutkowska jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Niemalże cała jej kariera naukowa związana jest z tym Wydziałem, gdzie w 2006 r. podejmuje pracę w zespole profesora Pawła Kuleszy, po obronie pracy doktorskiej na temat „*Analiza procesów towarzyszących reakcjom redoks heksacyjanożelazianów wybranych metali stosowanych jako modyfikator elektrod*”. Podczas studiów doktoranckich przebywała ona na półrocznym stypendium naukowym na Uniwersytecie Genewskim w zespole prof. Jana Augustyńskiego. W trakcie tego stażu Pani Rutkowska zajmowała się procesami fotoelektrochemicznego utleniania wody przy użyciu katalizatorów tlenku żelaza oraz reakcjami elektrodowymi cząsteczek organicznych na elektrodach z tlenku tytanu. Po uzyskaniu stopnia doktora kilkakrotnie wyjeżdżała na krótkoterminowe staże naukowe do liczących się ośrodków europejskich i amerykańskich (Helmholz Zentrum w Berlinie, Miami University w Oxford).

Niemalże do początku kariery naukowej, zainteresowania Pani Iwony Rutkowskiej skupiają się wokół elektrod modyfikowanych materiałami funkcjonalnymi. Jej uwaga skupia się na nanocząstkowych materiałach warstwowych lub kompozytowych o określonych właściwościach redoks, kontrolowanej topografii, wykazujących zdolność szybkiej propagacji ładunku. W badaniach tych powierzchnię elektrod modyfikowano kompozytami polimerów przewodzących, tlenków metali, heteropolikwasami Kegina i Dawsona, cyjanometalanami, nanorurkami węglowymi oraz nanocząstkami metali. Pani Rutkowska zajmowała się tworzeniem takich układów, badaniem ich właściwości redoks i zdolności elektrokatalitycznych. Szczególnie dużo uwagi poświęcono badaniom katalitycznego elektROUTLENIANIA prostych cząsteczek związków organicznych o potencjalnych możliwościach wykorzystania w organicznych ogniwach paliwowych. Pani Rutkowska swoją uwagę skupia również na procesach wymiany ładunku w barwnikowych ogniwach fotochemicznych. Elektrody modyfikowane nanostrukturalnymi warstwami materiałów funkcjonalnych wykorzystywano również do konstrukcji czujników związków aktywnych biologicznie. Część

wyników tych badań została przedstawiona w ramach osiągnięcia naukowego, które habilitantka definiuje jako:

„Nanostrukturalne układy elektrokatalityczne o określonej funkcjonalności, reaktywności i zdolności do efektywnego przeniesienia ładunku”

Publikacje wchodzące w skład jednotematycznego cyklu publikacji naukowych dotyczą zagadnień związanych z nanostrukturalnymi układami elektrokatalitycznymi. Autorka podejmuje w nich próby konstrukcji wielofunkcyjnych mediatorów umożliwiających obniżenie energii aktywacji wybranych procesów elektrodowych, szybką propagację ładunku na powierzchni elektrody oraz redukujących efekt zatrucia katalizatorów. Te elektrokatalityczne układy wykorzystywane były do przyspieszenia procesów elektrodowych utleniania związków organicznych będących paliwem w organicznych ogniwach paliwowych, w procesach wymiany ładunku w barwnikowych ogniwach słonecznych oraz elektrokatalitycznych reakcjach o znaczeniu analitycznym.

Większa część załączonych artykułów dotyczy wielofunkcyjnych układów katalitycznych wykorzystujących nośniki tlenkowe. Badane były matryce WO_3 , TiO_2 , a szczególnie ZrO_2 połączonych z nanocząstkami metalicznymi wykazującymi właściwości elektrokatalitycznego utleniania metanolu, etanolu i kwasu mrówkowego. W celu lepszej propagacji ładunku wprowadzono również do układu nanocząstki węglowe. Szczególnie wiele uwagi poświęcono katalizatorom z udziałem tlenku cyrkonu. Podwyższyły one gęstość elektronową na powierzchni nanocząstek metalicznego katalizatora oraz zredukowały efekt zatrucia katalizatora produktami procesu utleniania cząsteczek związków organicznych, dzięki tendencji do tworzenia powierzchniowych grup hydroksylowych. Prace dotyczące tej tematyki (H1, H3, H4, H5, H6, H7, H8, H10, H11, H12) mają dość podobną strukturę, dlatego tylko jedną z nich opiszę dokładniej.

W pracy opublikowanej w *Journal of The Electrochemical Society* w 2016 r. (H10) autorzy przedstawili wyniki badań elektrokatalitycznego utleniania etanolu przy udziale nanocząstkowego katalizatora platynowo-rutenowego osadzonego na kompozycie nanostrukturalnego tlenku tytanu oraz wielościennych nanorurek węglowych. W badaniach strukturalnych i morfologicznych stosowanych materiałów wykorzystano technikę TEM. W dalszej części pracy przedstawione są wyniki badań elektrokatalitycznego utleniania etanolu na elektrodach pokrytych komponentami katalizatora. W pracach tych stosowane były techniki cyklicznej voltamperometrii oraz chronoamperometrii. Uwagę skupiono przede wszystkim na procesie utleniania w zakresie niskich nadpotencjałów ze względu na

możliwości wykorzystania badanych układów w ogniwach paliwowych. Obserwowano efekt istotnego wzmocnienia prądu utleniania etanolu w hybrydowym układzie katalitycznym MWCNT/TiO₂/Pt-Ru. Analizując wyniki badań elektrochemicznych autorzy wykazali, że elektrokatalityczny efekt jest wynikiem wzrostu rzeczywistej powierzchni katalizatora, obecności grup hydroksylowych na powierzchni TiO₂, zapewniających ruchliwość protonów oraz dystrybucji elektronów na powierzchni elektroaktywnej.

Podobny układ posiadają inne prace dotyczące procesów elektrokatalitycznych prostych związków organicznych. Analizując procesy elektrodowe autorzy prac przede wszystkim opierają się na wynikach badań elektrochemicznych. Jest to zawsze bardzo solidna analiza pozwalająca wnioskować o mechanizmach procesów elektrodowych. Rozczarowuje natomiast zaniedbanie badań fizykochemicznych powierzchni katalizatorów. W większości prac ograniczają się one do pomiarów mikroskopowych SEM i TEM. Poznanie fizykochemii powierzchni katalizatorów (rozkład gęstości ładunku, skład jakościowy i ilościowy powierzchni katalizatorów, chemia oddziaływań reagentów i produktów pośrednich procesów elektrodowych) pozwoliłoby niewątpliwie na pełniejszy opis mechanizmów badanych procesów elektrodowych.

Dwie prace spośród włączonych do osiągnięcia naukowego dotyczą materiałów ważnych w fotowoltaicznych ogniwach barwnikowych. Obydwie publikacje są bardzo interesujące i warte szerszego omówienia. Praca opublikowana w *Journal of Solid State Electrochemistry* w 2011 r. (H2) dotyczy heksacyjanożelazianu (II/III) niklu(II) w postaci stałej, jako mediatora wymiany ładunku w fotoogniwach barwnikowych. Układ ten, pozwalający zastąpić powszechnie stosowaną parę redoks I₂/I⁻, posiada szereg korzystnych cech, z których najważniejsze to wysoka gęstość centrów elektroaktywnych, duża szybkość wymiany ładunku, stabilność mechaniczna i elektrochemiczna w trakcie długotrwałej pracy ogniwa. Układ z udziałem heksacyjanożelazianu (II/III) niklu(II) zastosowano w ogniwie składającym się z anody w postaci nanostrukturalnego TiO₂ osadzonego na szkle przewodzącym pokrytym SnO₂ oraz z katody, którą stanowiło szkło pokryte SnO₂. Mimo stosunkowo niskiej wydajności przetwarzania energii słonecznej w elektryczną bliskiej 4%, koncepcja wykorzystania stałego układu redoks jest obiecująca. Druga z prac o podobnej tematyce, opublikowana w *ChemSusChem* w 2015 r. (H9), dotyczy wykorzystania jonowego elektrolitu zawierającego układ redoks I₂/I⁻, nanocząstki platyny oraz nanorurki węglowe jako quasi-stałego elektrolitu w fotoogniwach barwnikowych. Nanocząstkowa platyna katalizuje proces rozerwania wiązania I-I powodując przyspieszenie procesu wymiany ładunku w elektroaktywnym materiale. W pracy tej zwraca uwagę nie tylko ciekawa koncepcja

zastosowania w fotoogniwach barwnikowych quasi-stałego układu elektrolitycznego z nanocząstkowym katalizatorem platynowym, ale również wnikliwa analiza ilościowa wyników, pozwalająca na pełniejszą charakterystykę badanego układu.

Podsumowując, zaprezentowane osiągnięcie naukowe stanowi zwarty zbiór publikacji dotyczących konstrukcji nanostrukturalnych katalizatorów procesów elektrodowych prostych związków organicznych na bazie nanostrukturalnych nośników z tlenków metali TiO_2 , WO_3 , ZrO_2 . Pani Rutkowska trafnie zauważa, że materiały te jako nośniki typowych nanocząstek metalicznych katalizujących procesy utleniania związków organicznych, takich jak, Pt, Pd, Rh, Pt-Ru, w istotny sposób wpływają na rozkład ładunku na powierzchni katalizatora oraz zwiększają ruchliwość protonów. Konsekwencją jest przyspieszenie procesów elektrodowych. W tym kontekście zastosowanie tlenków mieszanych, na przykład ZrO_2 - WO_3 , jako nośników nanocząstkowych katalizatorów metalicznych, wykazujących bardzo wysoką mobilność protonu wydaje się być szczególnie użyteczna. Przedstawione publikacje są ciekawe koncepcyjnie, a badania dobrze zrealizowane. Artykuły wchodzące w skład osiągnięcia naukowego pokazują również kierunek poszukiwań i przyszłych badań nowych efektywnych układów katalitycznych dla procesów redukcji prostych związków organicznych, takich jak metanol, etanol czy kwas mrówkowy.

Jedenaście spośród prac włączonych do osiągnięcia naukowego to prace wieloautorskie. Należy jednak podkreślić, że w cyklu tych wybranych publikacji udział habilitantki, potwierdzony oświadczeniami współautorów, jest bardzo znaczący i średnio bliski 60%. W trzech z tych prac Pani Rutkowska była autorem korespondującym. Najczęściej pełniła ona w nich rolę inspirującą, planowała i wykonywała pomiary oraz interpretowała wyniki. Znacząca była też jej rola w przygotowaniu publikacji.

Autoreferat ma właściwą strukturę i dobrze opisuje osiągnięcia Kandydatki. Na uwagę zasługuje jego pierwszy rozdział. Jest on dobrym wprowadzeniem do szczegółowych zagadnień będących przedmiotem osiągnięcia naukowego. W dalszych rozdziałach autoreferatu omawiane są natomiast wyniki badań przedstawionych w pracach oryginalnych tworzących osiągnięcie. Brakuje mi jedynie próby podsumowania pozwalającego ilościowo, a nie tylko jakościowo porównać aktywność katalityczną badanych układów, a szczególnie nośników tlenkowych.

Ocena dorobku naukowego nie włączonego do osiągnięcia naukowego

Oprócz prac będących podstawą osiągnięcia naukowego, Pani dr Iwona Rutkowska jest współautorką 25 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. 20 z nich ukazało się po uzyskaniu przez nią stopnia doktora. Wszystkie zostały opublikowane w czasopismach o wysokim współczynniku oddziaływania. Tematyka tych badań koncentrowała się na poszukiwaniu elektroaktywnych warstw o określonych właściwościach redoks, strukturze i zdolnościach katalitycznych. Do tworzenia takich układów habilitantka wykorzystywała kompozyty polimerów przewodzących, komponentów nieorganicznych (tlenki metali przejściowych, heteropolikwasy Kegina i Dawsona, cyjanometalany), wielościenne nanorurki węglowe oraz nanocząstki metali. Układy zawierające heteropolikwasy typu Dawsona posiadały zdolność szybkiej propagacji ładunku oraz katalizy mediacyjnej (*Electrochimica Acta*, 2011). Habilitantka jest również współautorką ciekawej pracy dotyczącej elektrotleniania etanolu przy udziale nanocząstek złota modyfikowanych heteropolikwasem fosfododekamolibdenowym (*Electrochimica Acta*, 2011). Kompozyt tych nanocząstek złota z polipirolem stanowił matrycę dla metaloporfiryn. Taki układ był z kolei wykorzystywany do katalitycznej elektroredukcji tlenu (*Journal of Solid State Electrochemistry* 2016). Habilitantka zaangażowana była również w badania elektroredukcji tlenu przy udziale kompozytu tlenku wolframu i nanorurek węglowych zawierających nanocząstkowy katalizator selenku rutenu (*Journal of Applied Electrochemistry*, 2007). Matryca z tlenku wolframu WO_3 w postaci nanodrutów pokryta nanocząstkami Pt-Ru katalizowała procesy utleniania etanolu (*Applied Surface Science*, 2011). Omawiane układy stosowane były również jako materiał elektroaktywny w superkondensatorach elektrochemicznych (*Journal of Solid State Electrochemistry* 2009; *Electrochimica Acta*, 2008). Przedmiotem zainteresowań habilitantki były również procesy elektroredukcji dwutlenku węgla. W badaniach tych stosowana była matryca hybrydowa złożona z porowatej warstwy polianiliny, nanorurek węglowych i materiału bakteryjnego. Matryca taka z rozproszonymi nanocząstkami platynowymi wykazywała efekt katalityczny w stosunku do redukcji CO_2 , inhibując jednocześnie proces wydzielania wodoru i redukcji tlen (*Australian Journal of Chemistry*, 2016). Innym katalizatorem stosowanym w procesie redukcji CO_2 był nanostrukturalny pallad stabilizowany trójkleszczowym ligandem (*Electrocatalysis*, 2014).

Omawiając osiągnięcia habilitantki nie włączone do osiągnięcia naukowego należy podkreślić szeroki obszar zainteresowań badawczych, biorąc pod uwagę zarówno dużą różnorodność tworzonych nanostrukturalnych układów katalitycznych, jak też badanych

reakcji elektrodowych. Wszystkie te publikacje są pracami wieloautorskimi, a udział w nich Habilitantki z reguły nie przekracza 30%. Szkoda, że Pani Iwona Rutkowska jako niemal samodzielny naukowiec opublikowała jedynie jedną pracę samodzielnie. Ilość i jakość tych prac wykracza jednak zdecydowanie poza przeciętną przewodów habilitacyjnych.

Na wyróżnienie zasługują natomiast dwie prace przeglądowe opublikowane w poważnych czasopismach, *Journal of Material Chemistry* w 2008 r. oraz w *Electrochimica Acta* w 2013 r. Pierwsza z nich omawia wykorzystanie tlenków metali w fotoogniwach produkujących wodór. Druga natomiast podsumowuje wyniki badań katalitycznych procesów elektrotleniania prostych związków organicznych.

Wynik prac Habilitantki były też wielokrotnie prezentowane na konferencjach o zasięgu krajowym (15 prezentacji w postaci plakatu i 12 komunikatów ustnych) oraz międzynarodowym (15 plakatów i 37 wystąpień ustnych). Habilitantka odbyła też szereg długo- i krótkoterminowych staży zagranicznych. Współpraca Habilitantki, bardzo owocna i rozległa, zasługuje na szczególne wyróżnienie.

Podsumowując dorobek naukowy dr Iwony Rutkowskiej uważam, że jest on bardzo znaczący i wykracza zdecydowanie poza przeciętną prezentowaną przez większość rozpraw habilitacyjnych.

Ocena działalności organizacyjnej i dydaktycznej

Pani dr Iwona Rutkowska prowadziła szereg zajęć laboratoryjnych i konwersatoryjnych dla studentów I stopnia kierunku chemia. Była kierownikiem i opiekunem naukowym szeregu prac magisterskich. Brała też udział w szeregu przedsięwzięć dydaktycznych w zakresie wykraczającym poza dydaktykę I i II stopnia. Organizowała studenckie obozy naukowe, brała udział w przygotowaniach Festiwalu Nauki, organizowała i prowadziła zajęcia laboratoryjne dla uczniów szkół średnich. Głosiła również wykłady popularno-naukowe w ramach Festiwalu Nauki. Pani Rutkowska była też członkiem komitetów organizacyjnych szeregu konferencji o zasięgu krajowym i międzynarodowym.

Dr Iwona Rutkowska wykazuje bardzo dużą aktywność w pozyskiwaniu i kierowaniu projektami badawczymi. Była ona kierownikiem dwóch dużych projektów; grantu finansowanego przez KBN oraz projektu MNiSW POLONIUM. Kierowała też projektami wydziałowymi w ramach finansowania badań własnych. Była ona również głównym wykonawcą w szeregu grantów kierowanych przez prof. Pawła Kuleszę.

Podsumowując uważam, że rozprawa habilitacyjna dr Iwony Rutkowskiej stanowi znaczący wkład w zakresie badań podstawowych i stosowanych dotyczących tworzenia nanostrukturalnych materiałów katalitycznych reakcji elektrootleniania prostych związków organicznych. Jej dorobek naukowy, działalność dydaktyczna i organizacyjna spełnia wymagania ustawowe do nadania jej stopnia doktora habilitowanego. W moim przekonaniu jest ona w pełni przygotowana do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnioskuje zatem o przyznanie Pani dr Iwonie Rutkowskiej stopnia naukowego doktora habilitowanego nauk chemicznych.

Krzysztof Winkler