



Kraków 16.08.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Niciejewskiej pt.:
„Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania
powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych
elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów
alkalicznych”

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna
Politechniki Wrocławskiej.

Pani mgr inż. Anna Niciejewska pracę doktorską pt. *„Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych”* wykonała w Katedrze Zaawansowanych Technologii Materiałowych Politechniki Wrocławskiej. Promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. inż. Juliusz Winiarski, prof. PWr a promotorem pomocniczym dr inż. Agnieszka Laszczyńska.

W okresie kryzysu energetycznego, wiele państw na świecie podejmuje działania mające na celu dywersyfikację źródeł energii, rozwój odnawialnych źródeł energii oraz rozwój gospodarki wodorowej. W Polsce rozwój gospodarki wodorowej koncentruje się na przygotowaniu instalacji do wytwarzania wodoru ze źródeł niskoemisyjnych, przygotowaniu sieci przesyłowej, infrastruktury tankowania czy też metod produkcji ogniw wodorowych wykorzystywanych, np. w sektorze ciepłowniczym oraz motoryzacyjnym. Pozyskiwanie wodoru (tzw. wodoru szarego) podczas przeróbki paliw kopalnych takich jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, metan prowadzi do wytwarzania dużych ilości CO₂. Podczas elektrolizy wody z wykorzystaniem energii słonecznej, energii jądrowej lub energii ze źródeł

odnawialnych otrzymuje się tzw. „zielony, żółty lub czerwony wodór”. Podczas elektrolizy wody produkowany jest wodór i tlen, ale nie jest emitowany dwutlenek węgla. Produkcja „zielonego wodoru” jest kluczowa w strategiach wodorowych wielu państw na świecie. Kluczowym problemem w produkcji wodoru na drodze elektrolizy jest zastosowanie odpowiedniego materiału elektrodowego.

Optymalne właściwości elektrokatalityczne w procesach elektrolizy posiadają metale szlachetne, ale ze względu na wysoką cenę, ich stosowanie na masową skalę nie jest możliwe. W związku z tym, poszukuje się materiałów alternatywnych, które będą wykazywały dobre właściwości elektrokatalityczne w elektrolizie roztworów wodnych, oraz będą odporne na korozję. Jak wykazano w literaturze, materiałem alternatywnym do platynowców jest nikiel i jego stopy. Z tego powodu, Pani mgr inż. Anna Niciejewska osadziła z rozpuszczalników eutektycznych powłoki Ni-Mo, a następnie zbadała ich właściwości elektrokatalityczne w wodnych roztworach alkalicznych.

Praca doktorska Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej wpisuje się w aktualną tematykę badań naukowych, poświęconych poszukiwaniu nowych źródeł energii, wytwarzaniu energii przyjaznej środowisku naturalnemu oraz wytwarzaniu materiałów elektrodowych, aktywnych katalitycznie, charakteryzujących się dużą stabilnością i odpornością na korozję w procesach elektrolizy w wodnych roztworach.

Zakres i cel pracy

Celem pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej było wytworzenie nanokrystalicznych powłok stopowych Ni-Mo oraz zbadanie ich właściwości katalitycznych w wodnym roztworze wodorotlenku potasu. Zakres pracy doktorskiej obejmował osadzenie na drodze elektrochemicznej powłok Ni-Mo z kąpieli galwanicznej, w której bazą był rozpuszczalnik eutektyczny składający się z chlorku choliny i glikolu etylenowego zmieszany w stosunku molowym 1:2. Do takiej kąpieli dodawano inne składniki takie jak: chlorek niklu, molibdenian (VI) amonu, kwas cytrynowy, chlorek amonu. Na stopie miedzi M1E osadzono elektrochemicznie 12 powłok z roztworów o różnym składzie chemicznym. Do elektroosadzania powłok Ni-Mo wykorzystano dwa układy różniące się geometrią. Pierwszy układ składał się z dwóch anod niklowych, elektrody odniesienia i katody miedzianej na której osadzano powłoki. W drugim układzie anoda niklowa była prostopadle zamontowana do elektrody wirującej z zamontowaną katodą, a jako

elektrodę odniesienia zastosowano drut srebrny. Parametry elektroosadzania dobrano eksperymentalnie. Wyznaczając krzywe woltamperometryczne, Doktorantka dobrała zakres potencjałów od -0,4 V względem Ag do -1,2 V wzgl. Ag, oraz czas osadzania. Autorka wyznaczyła wydajność prądową i obliczyła szybkość procesu elektroosadzania.

Morfologię powierzchni osadzonych powłok Ni-Mo zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, a topografię ich powierzchni badano przy użyciu profilometru stykowego. Badania te pozwoliły na wyznaczenie chropowatości powierzchni oraz powierzchni właściwej powłok Ni-Mo. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) pozwoliła na wyznaczenie składu fazowego powłok Ni-Mo. Przekrój poprzeczny analizowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Analizę składu chemicznego powłok przed i po 25 oraz 100 cyklach CV, wykonano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS). Aktywność katalityczną powłok Ni-Mo w 1M roztworze wodorotlenku sodu, Pani mgr inż. Anna Niciejewska wyznaczyła stosując pomiar metodą woltamperometrii cyklicznej. W celu dokładnego poznania i zrozumienia mechanizmu wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym, Doktorantka zastosowała technikę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Elektrody, na których zachodzi intensywne wydzielanie wodoru powinny wykazywać dobrą odporność na korozję. Pani Anna Niciejewska wyznaczyła odporność na korozję powłok Ni-Mo w alkalicznym roztworze wodorotlenku potasu, mierząc potencjał obwodu otwartego i wykonując pomiary metodą pomiaru oporu (LPR – linear polarisation resistance).

Zakres prac badawczych wykonanych przez Panią Annę Niciejewską był bardzo duży. Zastosowanie technik elektrochemicznych i nieelektrochemicznych, pozwoliło Doktorantce na wyznaczenie pewnych zależności między morfologią, topografią powierzchni powłok Ni-Mo, a ich aktywnością elektrochemiczną.

Ocena merytoryczna pracy

Praca doktorska przedstawiona na 149 stronach została napisana językiem zwięzłym i zrozumiałym. W pracy wykorzystano 217 pozycji literaturowych. Strona graficzna pracy jest bardzo dobra. Rozprawa doktorska została podzielona na dwie części literaturową i eksperymentalną. W części literaturowej liczącej 21 stron, Pani mgr inż. Anna Niciejewska wprowadza czytelnika w zagadnienia związane rolą wodoru w gospodarce, omawia sposoby otrzymywania wodoru, zwracając

szczególną uwagę na produkcję wodoru na drodze elektrolizy wodnych roztworów z wykorzystaniem różnych źródeł energii. Ze względu na właściwości chemiczne wodoru, jego produkcja, transport i przechowywanie stwarzają wiele problemów. Jednym z kluczowych wyzwań jest wytworzenie materiału elektrodowego, który będzie tani, aktywny katalitycznie, stabilny i odporny na korozję w procesach elektrolizy. W części literaturowej, Doktorantka przedstawia i omawia zasady pracy różnych elektrolizerów. Podaje charakterystykę materiałów elektrodowych, które mogą być stosowane w procesach elektrolizy umożliwiając otrzymanie wodoru zarówno w środowiskach kwaśnych jak i zasadowych. Autorka opisuje również nikiel i jego stopy, które są materiałami niedrogimi i wykazującymi dobre właściwości katalityczne, dzięki czemu stanowią alternatywę do metali szlachetnych np. platyny i jej stopów. W części literaturowej pracy, Doktorantka omawia właściwości rozpuszczalników eutektycznych, które są stosowane między innymi do elektrochemicznego osadzania metali.

Na podstawie przeglądu literatury, Pani mgr inż. Anna Niciejewska wykazała, że w ostatnich latach nastąpił gwałtowny wzrost publikacji dotyczący tematyki wydzielania wodoru, zastosowania rozpuszczalników eutektycznych, badania właściwości katalitycznych stopów Ni-Mo. W związku z tym, Doktorantka uznała za uzasadnione pojęcie tej tematyki badawczej. Po części literaturowej doktorantka podaje cel i tezę pracy doktorskiej.

Druga część pracy - część eksperymentalna - rozpoczyna się od opisu materiału podłoża, składu chemicznego i właściwości kąpieli galwanicznych oraz opisu procedury nanoszenia powłok na podłoże miedziane M1E. Do nanoszenia powłok Ni-Mo zastosowano dwa układy elektrochemiczne przedstawione na rys. 11. Podano tu wymiary elektrody pracującej, ale nie podano wymiarów anod niklowych (przeciwelektrod). Do rozpuszczalnika eutektycznego (chlorek choliny, glikol propylenowy) dodano sole niklu i molibdenu, ale również do niektórych roztworów dodawano kwas cytrynowy i chlorek amonu. Elektrochemiczne osadzanie powłok Ni-Mo prowadzono przy użyciu srebra jako elektrody odniesienia. *Nie wyjaśniono, dlaczego zastosowano drut srebrny jako elektrodę odniesienia. Czy potencjał tej elektrody był stabilny w czasie i czy był niezależny od temperatury roztworu?* W części eksperymentalnej pracy, Doktorantka omawia również techniki badawcze, które stosowała do badania powierzchni powłok Ni-Mo.

Od strony 45 Pani mgr inż. Anna Niciejewska przedstawiła wyniki badań i przeprowadziła dyskusję naukową. W celu dobrania warunków elektrochemicznego

osadzania powłok Ni-Mo, Autorka wykonała badania cyklicznej woltamperometrii w szerokim zakresie potencjałów. Krzywe CV zostały wykonane w rozpuszczalniku eutektycznym z dodatkiem soli niklu, soli molibdenu, kwasu cytrynowego lub chlorku amonu. Obecność pików katodowej redukcji przy określonych wartościach potencjału, pozwoliło Autorce dobrać parametry elektrochemicznego osadzania. Przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Pani Anna Niciejewska przeprowadziła obserwację powierzchni powłok otrzymanych z 12 kąpeli galwanicznych. W zależności od wartości potencjału osadzania i składu chemicznego kąpeli galwanicznej, powłoki były jednorodne, ciągłe lub popękane. W przypadku powłok otrzymanych podczas osadzania z kąpeli galwanicznej zawierającej oprócz soli niklu i molibdenu, kwas cytrynowy, otrzymano powłokę o charakterystycznej strukturze, gdzie pojawiały się wgniecenia i ubytki materiału. Doktorantka tłumaczy, że taka struktura mogła być spowodowana obecnością dużych naprężeń wewnętrznych w powłoce. Rzeczywiście podczas osadzania powłok metalicznych często naprężenia wewnętrzne powodują pęknięcia powłoki. *Tu nasuwa się pytanie, dlaczego podczas osadzania powłoki z kąpeli nr: 10 - NiMo_{0,01}Ach_{0,3} występowały naprężenia wewnętrzne? Czy można zapobiec występowaniu naprężeń wewnętrznych, jeśli tak, to w jaki sposób?*

Badania elektrochemiczne procesu wydzielania wodoru na powłokach Ni-Mo wykonano metodą woltamperometrii cyklicznej w 1M roztworze wodorotlenku potasu. Zarejestrowano 100 cykli pomiarowych wykonanych z szybkością skanowania potencjału 50 mV/s. Ilość wydzielonego wodoru zależała od właściwości katalitycznych elektrody. Wyniki badań CV wykazały, że najlepsze właściwości katalityczne posiada powłoka nr.7 – NiMo_{0,02}CA_{0,1}. Dla tej powłoki zarejestrowano największe wartości prądu katodowego dla pierwszego i kolejnych cykli CV. Doktorantka zaobserwowała, że dodatek większych ilości kwasu cytrynowego powodował obniżenie gęstości prądów katodowych, a zatem właściwości katalityczne powłok osadzonych z takich kąpeli były słabsze. Z kolei zwiększenie zawartości molibdenianu VI amonu w kąpeli galwanicznej sprawiało, że osadzone z niej powłoki Ni-Mo charakteryzowały się lepszymi właściwościami katalitycznymi. Z kolei dodatek chlorku amonu do kąpeli galwanicznej nie miał ani pozytywnego, ani negatywnego wpływu na właściwości katalityczne powłok Ni-Mo.

Analiza nachyleń Tafela w gałęzi katodowej potencjodynamicznych krzywych polaryzacyjnych wykazała, że mechanizm wydzielania wodoru na powłokach Ni-Mo jest zgodny z mechanizmem Volmera-Heyrowskiego ze

sprzężoną kinetyką. W celu określenia, które powłoki wykazują najlepsze właściwości katalityczne wydzielania wodoru, Pani Anna Niciejewska wyznaczyła takie parametry jak gęstość prądu wymiany (i_0) oraz nadpotencjał potrzebny do uzyskania określonej wartości gęstości prądu katodowego (10 mA/cm^2 , η_{10}). Niska wartość nadpotencjału η_{10} oraz wysokie wartości prądu wymiany potwierdzają, że otrzymane powłoki posiadają dobre właściwości katalityczne i mogą być stosowane jako materiały elektrodowe w reakcji HER. Należy podkreślić, że w celu oceny właściwości katalitycznych powłok Ni-Mo, Pani Anna Niciejewska wykonała wiele pomiarów elektrochemicznych, a otrzymane wyniki zestawiała z licznymi danymi literaturowymi w Tabeli 7. Właściwości katalityczne powłok Ni-Mo w procesie wydzielania wodoru zostały potwierdzone przy zastosowaniu pomiarów metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Niska wartość rezystancji przeniesienia ładunku potwierdza lepszą aktywność katalityczną w reakcji HER dla kilku powłok Ni-Mo. Obliczenia pojemności warstwy podwójnej pozwoliły na wyznaczenie powierzchni aktywnej elektrochemicznie. Następnie znając powierzchnię geometryczną, Pani Anna Niciejewska wyznaczyła współczynnik chropowatości, a także obliczyła wewnętrzną aktywność katalityczną dla powłok Ni i Ni-Mo. Autorka wykazała, że wewnętrzna aktywność katalityczna powłok zależy od nadpotencjału. Aktywność katalityczna powłok Ni-Mo zależy również od grubości powłok. Doktorantka udowodniła, że była ona większa w przypadku grubszych powłok, które otrzymano przy dłuższych czasach elektrochemicznego osadzania.

Materiały elektrodowe, używane do produkcji wodoru powinny wykazywać również bardzo dobrą odporność na korozję. Odporność korozyjną Doktorantka wyznaczyła dla badanych powłok na podstawie pomiarów potencjału korozyjnego w czasie, oporu polaryzacji i prądu korozyjnego. Największą odporność na korozję w 1M roztworze KOH posiadała powłoka nr 4: NiMo_{0,01}CA_{0,1}. *Szkoda, że nie zostały wyznaczone szybkości korozji dla poszczególnych powłok.*

Pani mgr inż. Anna Niciejewska wykonała bardzo dokładną analizę stanu powierzchni osadzonych powłok Ni-Mo. W zależności od składu chemicznego kąpieli galwanicznej, skład chemiczny i morfologia powierzchni powłok była badana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Interesujące są wyniki, które wskazują na pewną korelację między zawartością molibdenu w powłoce, a zawartością kwasu cytrynowego w kąpieli galwanicznej. Wykazano, że obecność kwasu cytrynowego w kąpieli galwanicznej blokuje współosadzanie molibdenu.

Interesujące jest czy przy wyższych stężeniach jonów molibdenianowych w roztworze, obecność kwasu cytrynowego również będzie blokowała współosadzanie molibdenu z niklem? Zastosowanie profilometru stykowego pozwoliło na zbadanie topografii powierzchni wyznaczenie współczynnika R_a i powierzchni właściwej powłoki. Wykonanie dyfraktogramów przy różnych kątach padania promieniowania rentgenowskiego pozwoliło na uzyskanie gradientowości składu chemicznego powłok. Zawartość fazy międzykrystalicznej $Mo_{0,20}Ni_{0,80}$ zmniejszała się w głębszych warstwach powłoki. Badane powłoki miały strukturę nanokrystaliczną. Analiza XPS powierzchni powłok po 25 i 100 cyklach CV wykazała, że powierzchnia jest utleniona, a stosunek Ni:Mo maleje w porównaniu do próbki „surowej”. Obecność tlenków molibdenu na powierzchni powłok ma wpływ na ich właściwości katalityczne.

Podsumowanie pracy i wnioski końcowe wynikające z wykonanych badań są poprawne. Wartość merytoryczną pracy oceniam bardzo wysoko. Dorobek naukowy Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej obejmuje współautorstwo w: 4 publikacjach zagranicznych, 2 krajowych oraz liczne wystąpienia na konferencjach krajowych. Moim zdaniem jest to bardzo dobry dorobek naukowy na tym etapie kariery naukowej.

Tematyka pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej jest bardzo ciekawa, a poziom merytoryczny badań jest bardzo dobry, ale nasuwają się jeszcze dodatkowe pytania:

- *Jaki jest mechanizm osadzania powłok Ni-Mo z kąpieli na bazie rozpuszczalników eutektycznych?*
- *W pracy wykazano, że w zależności od wartości potencjału osadzania powłoki, zmienia się jej mikrostruktura. Czy zmienia się również mechanizm elektrochemicznego osadzania powłok?*
- *Czy wielkość ziaren i struktura powłoki nanokrystaliczna, mikrokryształiczna będzie miała wpływ na właściwości katalityczne powłok Ni-Mo?*

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr inż. Anny Niciejewskiej uważam za bardzo wartościową pod względem naukowym. Materiał eksperymentalny jest bardzo bogaty, a wyniki są wartościowe i oryginalne. Doktorantka wykazała, że jest dobrym, wytrwałym eksperymentatorem i potrafi

posługiwać się licznymi technikami badawczymi. Bardzo dobrze przeprowadziła analizę otrzymanych wyników badań, które następnie połączyła w logiczną całość. Założone cele pracy zostały osiągnięte, a teza pracy została udowodniona. Uwagi i pytania, które zamieściłam w recenzji mają charakter dyskusyjny i nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pani mgr inż. Anny Niciejewskej.

Stwierdzam, że w mojej opinii recenzowana praca doktorska spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane dysertacjom doktorskim, oraz spełnia zapisy ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (DZ. U. z 2023 r., poz 742 z późn. Zm.). Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Niciejewskej do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Prof. dr hab. Halina Krawiec

