

Gliwice, dn. 23.08.2024 r.

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"

1. Podstawa prawna wykonania recenzji

Recenzja została opracowana na podstawie pisma (z dnia 24.06.2024 r. o sygnaturze RDND05/56/2024) Przewodniczącej Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz w związku z decyzją Rady Doskonałości Naukowej o powołaniu recenzentów w postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynieria chemiczna.

2. Tematyka rozprawy

Elektroosadzanie różnych metali i stopów z kąpeli galwanicznych opartych na rozpuszczalnikach eutektycznych DES stanowi nowoczesną alternatywę dla procesów opartych na roztworach wodnych. Dzięki zastosowaniu DES można przezwyciężyć główne wady elektroosadzania metali z roztworów wodnych, takich jak: niska szybkość osadzania metali elektroujemnych, niska wydajność prądowa ze względu na stosunkowo wąski zakres potencjałów stabilności termodynamicznej wody, a także problemy związane z koniecznością oczyszczania dużych ilości ścieków. Dodatkowo, w przeciwieństwie do konwencjonalnych cieczy jonowych, DES są stosunkowo tanie i dostępne. W związku z powyższym, kąpiele galwaniczne na bazie DES umożliwiają wytwarzanie wysoce wydajnych materiałów elektrodowych dla procesów elektrolizy wody, w tym materiały zawierające nikiel o ulepszonych właściwościach fizykochemicznych i podwyższonych właściwościach elektrokatalitycznych. Tematyka elektroosadzania stopów niklu i molibdenu z kąpeli na bazie DES jest stosunkowo nowa w literaturze naukowej. Recenzowana praca doktorska wpisuje się zatem w aktualne trendy badań nad elektrochemią stosowaną, w dziedzinie elektrokatalizy.



3. Charakterystyka i ocena rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Anny Niciejewskiej wykonana została pod kierunkiem dr hab. inż. Juliusza Winiarskiego, prof. PWr (promotor) i dr inż. Agnieszki Laszczyńskiej (promotor pomocniczy) w Katedrze Zaawansowanych Technologii Materiałowych, na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Tytuł przedstawionej rozprawy doktorskiej odpowiada zaprezentowanym w pracy wynikom badań, których cel i zakres tematyczny zostały jasno zdefiniowane, a zastosowana metodyka badań opisana w sposób jasny. Recenzowana rozprawa mgr inż. Anny Niciejewskiej zawiera 149 stron (łącznie ze streszczeniami w j. polskim i j. angielskim oraz załącznikiem opisującym dorobek naukowy), 52 rysunki oraz 11 tabel. Bibliografia zawiera 217 pozycji, w tym 3 publikacje z udziałem Autorki, które zostały poprawnie dobrane do proponowanej tematyki rozprawy. 74 % cytowanych pozycji literaturowych zostało opublikowanych po 2014 roku, co stanowi bardzo dobry wskaźnik udziału publikacji „nowych” do ogólnej liczby pozycji przedstawionej w bibliografii. Znaczna część cytowanej literatury pochodzi z renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym np. *Int J Hydrogen Energy*, *J Appl Electrochem*, *Electrochim Acta*. Cytowana specjalistyczna literatura z zakresu inżynierii chemicznej, inżynierii powierzchni, inżynierii materiałowej gwarantuje, że w pracy opisano aktualny stan wiedzy w zakresie podjętej w pracy tematyki badawczej wskazując na jej oryginalność i innowacyjność. Praca została napisana w układzie klasycznym, z podziałem na analizę literaturową oraz część eksperymentalną. Część związana z przeglądem literatury stanowi ok. 12 % tekstu, pozostała część rozprawy to przedstawienie wyników badań własnych wraz ich analizą. Tytuł rozprawy „Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych” nie do końca odzwierciedla badania, które wykonano i opisano w pracy. Bazą testowanych kąpeli był bowiem tylko jeden rozpuszczalnik eutektyczny złożony z chlorku choliny i glikolu propylenowego i to o stałym stosunku molowym 1:2. Jako czytelnik, przy pierwszym odczycie tytułu, miałam wyobrażenie, że w rozprawie przetestowano kilka rozpuszczalników eutektycznych jako bazy dla elektrolitów albo jeden wariant DES ale na przykład o zmiennym stosunku molowym lub składzie chemicznym. W mojej opinii tytuł rozprawy mógłby brzmieć następująco np. „Elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo z kąpeli eutektycznej chlorku choliny i glikolu etylenowego jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych”.

We Wstępie Autorka wprowadza czytelnika w tematykę energetyki wodorowej, opisując wodór jako „paliwo przyszłości” i ekologiczną alternatywę dla zastąpienia paliw kopalnych w czasach obecnego kryzysu energetycznego. Następnie wskazuje na potrzebę opracowania nowych materiałów elektrodowych, które mogłyby z powodzeniem zastąpić platynowce w procesach elektrolizy wody. Podkreśla ponadto fakt, że te nowoczesne materiały elektrodowe powinny być nie tylko tańsze, ale bezpieczne dla środowiska, zarówno podczas ich wytwarzania, jak i podczas stosowania. W mojej opinii we Wstępie opisano zbyt obszernie wprowadzenie do energetyki wodorowej, zabrakło przekonującego czytelnika stwierdzenia dlaczego akurat powłoki Ni-Mo mogą być idealnym materiałem elektrokatalitycznym dla reakcji HER (a nie inne powłoki

stopowe) i dlatego elektroosadzanie powłok Ni-Mo z kąpeli opartych na rozpuszczalnikach eutektycznych może stanowić innowacyjne rozwiązanie w procesach elektrolizy wody.

W części literaturowej Autorka kontynuuje opis roli wodoru w rozwoju gospodarki energetycznej, w kolejnym rozdziale krótko opisuje powłoki stopowe Ni, a następnie przechodzi do charakterystyki rozpuszczalników eutektycznych. stosowanych w procesach elektroosadzania metali.

Cel i tezę rozprawy sformułowano po przedstawieniu części literaturowej. Zarówno cel, jak i tezę rozprawy doktorskiej sformułowano poprawnie. Mylące jednak było podanie informacji, że osiągnięcie celu pracy wymagało w pierwszej kolejności badań doświadczalnych nad "wytypowaniem odpowiedniego rozpuszczalnika eutektycznego" - co jak już wspomniałam wcześniej przy recenzji tytułu rozprawy, nie miało miejsca. Zapewne miało miejsce podczas badań wstępnych do doktoratu lub innych badań prowadzonych w zespole dr hab. inż. Juliusza Winiarskiego, ale ich wyniki nie zostały zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej. Pozostałe punkty wymienione w tej części opisu Celu i Tezy Pracy zostały opisane i rozwinięte w części doświadczalnej rozprawy.

Część eksperymentalną rozpoczęto od opisu kąpeli i materiałów stosowanych w procesie elektroosadzania powłok Ni-Mo. Nie wyodrębniono osobnego rozdziału "Materiał i Metodyka Badań", ale opis tej części pracy jest nadal czytelny i rzetelnie opisany. Kolejno omówiono elektrolizery stosowane w procesach elektroosadzania powłok Ni-Mo. Scharakteryzowano ponadto wydajność prądową i szybkość elektroosadzania dla wybranych wariantów powłok Ni-Mo. Następnie opisano zwięźle wszystkie metody badawcze stosowane w ramach realizacji prac doświadczalnych. Wyniki badań przedstawiono na s. 45-108 rozprawy. W opisie wyników badań, w usystematyzowany sposób przedstawiono kolejne kroki badawcze Autorki, w których dokonywano doboru składu chemicznego kąpeli i parametrów elektroosadzania powłok Ni-Mo, wyboru najlepszych parametrów elektrochemicznych i strukturalnych gwarantujących otrzymanie powłok Ni-Mo o najbardziej optymalnych właściwościach dla elektrokatalitycznej reakcji HER. W rozdziale Wyniki badań przeprowadzono jednocześnie dyskusję otrzymanych wyników. Rozdział ten jest obszerny. W pracy zaplanowano obszerny zakres badań materiałowych pozwalających na charakterystykę właściwości otrzymanych powłok Ni-Mo. Wyniki badań Autorka bardzo starannie analizuje i interpretuje, co świadczy o Jej dużej wiedzy teoretycznej i praktycznej z zakresu inżynierii chemicznej, inżynierii powierzchni oraz inżynierii materiałowej.

W rozdziale pt. Podsumowanie i Wnioski mgr inż. Anna Niciejewska zwięźle opisuje najważniejsze osiągnięcia przeprowadzonych badań, pozwalające czytelnikowi pracy na przypomnienie najistotniejszych parametrów procesu elektroosadzania powłok Ni-Mo oraz właściwości fizykochemicznych otrzymanych powłok, które z powodzeniem mogą być zastosowane jako powłoki aktywne elektrokatalitycznie. Praca zakończyła się sukcesem. Otrzymano bowiem powłoki Ni-Mo o bardzo niskim nadpotencjale wydzielania wodoru (77-84 mV), co jak Autorka podkreśla w pracy, otrzymane wartości były jednymi z najniższych otrzymanych dla powłok typu Ni-Mo opisanych w literaturze. Otrzymane powłoki charakteryzował ponadto "pożądany" skład chemiczny dla tego typu powłok. Wykazano obecność "sprzyjających elektrokatalizie" form utlenionych Ni i Mo na powierzchni elektrod, tj. Ni(OH)₂,

MoO₃ oraz MoO₂. Dodatkowo, wzrastająca zawartość Ni(OH)₂ oraz stopniowe wypłukiwanie Mo w warstwie zewnętrznej powłok Ni-Mo w trakcie kolejnych cykli polaryzacji (CV) gwarantuje jeszcze wyższą aktywność elektrokatalityczną badanych powłok. Otrzymane powłoki charakteryzowały się ponadto dobrą odpornością na korozję, jednorodną morfologią oraz wysoką stabilnością podczas długotrwałych testów galwanostatycznych. Jako zaciekawiony pracą czytelnik, odczuwałam niedosyt w charakterystyce struktury powłok z powodu braku analizy przekrojów uzyskanych powłok w celu oceny ich defektów wewnętrznych i weryfikacji adhezji do podłoża miedzianego. Nasuwały mi się ponadto pytania dotyczące oznaczania stężenia jonów Mo⁶⁺ w kąpeli, zwłaszcza gdy obserwowano na różnych etapach badań niestabilność zawartości Mo w powłoce stopowej. Ale jak Autorka sama wspomniała na końcu Podsumowania wniosków, przedstawione w rozprawie badania nie wyczerpały zaprezentowanego tematu i z pewnością będzie on wymagał dokładniejszej analizy.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo ciekawym opracowaniem naukowym, zarówno z poznawczego, jak i metodologicznego punktu widzenia. Doktorantka opanowała szereg technik badawczych i analitycznych, począwszy od procesu elektroosadzenia powłok Ni-Mo poprzez ich charakterystykę strukturalną, chemiczną i elektrochemiczną. Wyniki badań są dokumentowane w postaci bardzo dobrej jakości fotografii (np. obrazów SEM mikrostruktury), wykresów oraz tabel. Zrealizowane przez mgr inż. Annę Niciejewską badania stanowią cenne uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy i są ważnym osiągnięciem naukowym zawartym w niniejszej rozprawie. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Autorki. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta.

Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w rozprawie, w mojej opinii, należy opis badań opisujących właściwości elektrokatalityczne otrzymanych powłok Ni-Mo. Nie poprzestano na przeprowadzeniu podstawowych badań tj. liniowej woltamperometrii i krzywych potencjodynamicznych, powszechnie stosowanych w ocenie właściwości elektrokatalitycznych materiałów. Poszerzenie charakterystyki właściwości elektrokatalitycznych uzyskanych powłok Ni-Mo o badania impedancyjne (EIS) umożliwiło pełniejszy opis zjawiska i mechanizmu wydzielania wodoru. Szczególnie interesujące było znormalizowanie uzyskanych w badaniach potencjodynamicznych i EIS parametrów do współczynnika chropowatości R_f (s. 76-78). Dokonano ponadto oceny wpływu grubości powłok Ni-Mo na ich aktywność elektrokatalityczną (s. 79). Tę część rozprawy uznałam za wyjątkowo cenne źródło informacji dla metodyki badań materiałów o właściwościach elektrokatalitycznych.

Jednakże mam kilka uwag ogólnych i chciałabym, aby Doktorantka się do nich odniosła:

1. Jak wyznaczano gęstość prądu wymiany (i_0)? Czy ten parametr był wyznaczony tradycyjną metodą ekstrapolacji Tafela (TEM)? Jeśli tak, czy można ją uznać za wiarygodną metodę wyznaczania gęstości prądu wymiany (i_0)?
2. Czy spękania na powłoce nr 7 nie są zbyt głębokie? Czy zbadano strukturę przekroju tej powłoki przy mniejszych powiększeniach mikroskopu stosując techniki-LM lub SEM?
3. Jeśli po piątym osadzeniu powłoki z tej samej kąpeli gęstość prądu spada do poziomu porównywalnego jak dla powłoki nałożonej w czasie 15 min (Rys. 35) - czy to są dobre

rokowania dla aplikacji procesu? Czy podjęto się jakichkolwiek prób oznaczania stężenia Mo w kąpeli?

4. Co to jest rozpuszczalnik hydrokscopowy (s. 25)?
5. Na s. 34-35: Autorka wspomina „dołożono wszelkich starań by kąpiele absorbowały jak najmniej wody..” - stwierdzenie jest w mojej opinii zbyt ogólne. Czy przygotowywano specjalnie odczynniki chemiczne przed przyrządzeniem kąpeli? Jak przechowywano odczynniki i samą kąpiel? I czy określono trwałość chemiczną kąpeli?

4. Inne uwagi i błędy edytorskie

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Niciejewskiej zawiera pewne nieścisłości oraz błędy redakcyjne. Poniżej szczegółowa lista uwag.

1. W polskiej tradycji ortotypograficznej znak % pisze się za liczbą bez spacji. Podobnie postępuje się w wypadku oznaczenia °C.
2. Kolejno występujące po sobie przypisy literaturowe (> 2) cytowane w danym miejscu powinny być zapisane w zakresie od... do..., a nie wymieniane kolejno po przecinku (np. s. 15 zamiast "[19], [22], [23], [24], [25]" winno być [19,22-25]).
3. Opisy na rysunkach zapożyczonych z literatury obcojęzycznej powinny być przetłumaczone na j. polski (np. Rys. 7, 9).
4. Gęstość prądu oznaczamy literą *j*.
5. Kilka skrótów anglojęz. nie zostało konsekwentnie wyjaśnionych w spisie symboli oznaczeń (s. 138-140), np. AC, FCC, CPE. Zabrakło w spisie też kilku skrótów np. WE, CE, RE.
6. W spisie literatury nie wszędzie zastosowano skrót nazwy czasopisma, np. [74].
7. W rozprawie oznaczenie stężenia molowego było pisane raz jako M, w innych miejscach jako mol/dm³ (np. s. 6, 24).
8. Poprawna definicja w słowniku inżynierii materiałowej to faza międzymetaliczna, a nie faza międzykrystaliczna (s. 6).

5. Ocena dorobku naukowego

W przedstawionym załączniku dotyczącym dorobku naukowego Pani mgr inż. Anna Niciejewska podaje współautorstwo 6 artykułów naukowych. Wszystkie publikacje pochodzą z okresu 2020-2023 i nawiązują do tematyki realizowanej w trakcie trwania przewodu doktorskiego. Co ważne, 2 z nich opublikowano w czasopiśmie o wysokim współczynniku wpływu IF i znacznej wartości punktowej (140) w skali ustanowionej przez MEiN. W mojej opinii, wspomniany dorobek należy uznać na tym etapie rozwoju kariery Doktorantki za bardzo dobry, a samą Kandydatkę – za posiadaczka własnego już portofolio naukowego (H-indeks = 3; l. cyt. = 41; wg. bazy Web of Science wyszukiwanie z dnia 23.08.2024).

6. Wniosek końcowy

Reasumując można stwierdzić, że Doktorantka w pełni opanowała techniki pomiarowe, przeprowadziła szeroko zakrojone badania i uzyskała oryginalne wyniki. Z lektury dysertacji wynika, że Autorka posiada szeroką wiedzę w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna oraz



potwierdza nabycie umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Zamieszczone w niniejszej recenzji uwagi krytyczne mają w większości charakter dyskusyjny oraz odnoszą się do uchybień natury wydawniczej. Należy podkreślić, że nie rzutują one na wysoki poziom naukowy rozprawy. Dlatego stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca 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” spełnia warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023, poz. 742 z późn. zm.), a w szczególności zawarty w Art. 13 ust. 1 wymóg, że rozprawa doktorska powinna „stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej (...) oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej (...)”. W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Michał Błaż