

dr hab. Leszek Zaraska, prof. UJ  
Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii  
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii  
Zespół Elektrochemii  
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków  
e-mail: leszek.zaraska@uj.edu.pl; zaraska@chemia.uj.edu.pl  
Tel. 12 686 25 17

Kraków, dn. 22.08.2024



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

## RECENZJA

**pracy doktorskiej Pani 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***

Wydział Chemii

Niniejszą recenzję sporządziłem w związku z powołaniem mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Niciejewskiej Uchwałą Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z dn. 19 czerwca 2024 r., o czym zostałem poinformowany stosownym pismem przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Anny Niciejewskiej zatytułowana *Wykorzystanie rozpuszczalników eutektycznych do elektroosadzania powłok stopowych Ni-Mo jako materiałów aktywnych elektrokatalitycznie w procesie wydzielania wodoru z roztworów alkalicznych* została wykonana w Zespole Technologii Powierzchni na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod opieką promotorską dr hab. inż. Juliusza Winiarskiego, prof. PWr. oraz dr inż. Agnieszki Laszczyńskiej.

Celem pracy było opracowanie metody otrzymywania nanokrystalicznych powłok stopowych Ni-Mo w procesie elektrochemicznego osadzania z roztworów na bazie rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES) oraz weryfikacja aktywności elektrokatalitycznej tego rodzaju powłok w reakcji elektrochemicznego wydzielania wodoru z roztworów zasadowych. Tematyka pracy jest bez wątpienia wartościowa i wpisuje się w aktualne nurty badawcze w zakresie poszukiwania nowych materiałów elektrodowych mogących znaleźć zastosowanie w układach umożliwiających efektywne otrzymywanie wodoru na drodze elektrolizy wody.

### Omówienie rozprawy

Recenzowana praca ma klasyczny układ. Rozpoczynają ją streszczenia w języku polskim i angielskim. Następnie w krótkim wstępie Autorka przekonująco uzasadnia wybór tematyki badawczej, w szczególności potrzebę poszukiwania nowych materiałów elektrodowych, zastosowanie w tym celu układów na bazie Ni-Mo oraz wykorzystanie do ich syntezy roztworów na bazie DES.

Kolejny rozdział pracy stanowi licząca 29 stron część literaturowa. W pierwszym podrozdziale Autorka omawia znaczenie wodoru w gospodarce, metody jego otrzymywania oraz liczne wyzwania jakim należy sprostać, by zwiększyć możliwość wyko-

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



rzystania wodoru jako efektywnego i ekologicznego paliwa. Następny podrozdział poświęcony jest procesowi elektrolizy wody. Autorka po krótko omawia mechanizm reakcji wydzielania wodoru oraz przybliża najczęściej stosowane typy elektrolizerów. Sporo uwagi poświęca również najczęściej stosowanym materiałom elektrodowym wykorzystywanym jako efektywne katalizatory reakcji wydzielania wodoru, ze szczególnym uwzględnieniem niklowych powłok stopowych. Ostatnie dwa podrozdziały tej części pracy poświęcone są rozpuszczalnikom głęboko eutektycznym i ich zastosowaniu do elektroosadzania powłok metalicznych, stopowych i kompozytowych.

W kolejnym rozdziale Autorka przedstawiła cele swojej rozprawy, wskazując przy tym na kolejne zadania badawcze, których realizacja miała umożliwić osiągnięcie założonych celów.

Najważniejszą część rozprawy stanowi jej część eksperymentalna. W początkowych podrozdziałach Autorka w sposób syntetyczny ale wyczerpujący opisuje procedury i metody badawcze stosowane zarówno podczas elektrochemicznego wytwarzania badanych materiałów Ni-Mo, jak również ich kompleksowej charakterystyki ze szczególnym uwzględnieniem badań aktywności elektrokatalitycznej.

Uzyskane przez siebie wyniki Autorka zamieściła w podrozdziale pt. Wyniki badań. W pierwszym etapie swej pracy pani Anna Niciejewska skupiła się na określeniu właściwości elektrochemicznych stosowanych przez siebie kąpeli, a także na wybrze zestawu parametrów procesu elektroosadzania. Następnie przeprowadziła obszernie badania elektrochemiczne, których celem było określenie przydatności wytworzonych przez siebie warstw jako materiału o obiecującej aktywności elektrokatalitycznej w reakcji wydzielania wodoru. Na podstawie pomiarów wykonanych różnymi technikami (woltamperometria cykliczna, polaryzacja liniowa, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, chronopotencjometria) określiła optymalne warunki elektroosadzania, pozwalające na uzyskanie warstw Ni-Mo o najbardziej obiecujących właściwościach. Określiła również odporność korozyjną uzyskanych powłok. W ostatnim podrozdziale tej części pracy Autorka omawia morfologię i topografię powłok uzyskiwanych przy wybranych parametrach osadzania, a także przedstawia wyniki analiz składu powłok na podstawie wyników uzyskanych technikami XRD, GIXD oraz XPS.

W ostatnim rozdziale pracy pani Niciejewska podsumowuje przeprowadzone przez siebie badania, a także wskazuje na najważniejsze osiągnięcia pracy. Spis cytowanej literatury liczy aż 217 pozycji i są to w zdecydowanej większości artykuły, jakie ukazały się w ostatnich latach w renomowanych czasopismach międzynarodowych. Uzupełnieniem rozprawy jest alfabetyczny spis skrótów i symboli, a także spis rysunków i tabel oraz informacja o dorobku naukowym Autorki.

### **Ocena rozprawy**

Rozprawę doktorską pani mgr inż. Anny Niciejewskiej oceniam pozytywnie. Jestem pod dużym wrażeniem bardzo obszernego zakresu przeprowadzonych badań, jak również mnogości stosowanych technik badawczych. Na szczególne podkreślenie zasługuje wysoka jakość graficzna pracy, szczególnie zaprezentowane wykresy i ry-

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



sunki. Spełniając obowiązek recenzenta zmuszony jestem również zwrócić uwagę na słabsze strony recenzowanej rozprawy.

Część literaturowa pracy jest napisana poprawnie, choć w mojej opinii czasami nieco chaotycznie. Mam wrażenie, że momentami brakuje spójnej narracji, a poszczególne wątki w tekście mieszają się ze sobą. Ponadto nieco zabrakło mi odniesienia do zakresu badań podjętych w ramach realizacji pracy, szczególnie bardziej obszernego omówienia dotychczasowych badań nad możliwością osadzania powłok Ni-Mo z roztworów DES (sama Autorka wspomina, że w ostatnich latach pojawiło się dużo publikacji podejmujących tę tematykę).

Cele pracy zostały zdefiniowane prawidłowo, choć nieco zastanawiające jest wskazanie jako jednego z nich „wytypowanie odpowiedniego rozpuszczalnika eutektycznego” skoro, o ile dobrze rozumiem, nie prowadzono badań w różnych rodzajach DES (patrz niżej).

Nieco zastanawiająca jest dla mnie kolejność omawiania wyników. Wiadomo przecież, że skład elektrolitu oraz parametry procesu osadzania wpływają bezpośrednio na morfologię i skład otrzymanych powłok, co ma oczywisty wpływ na ich aktywność elektrochemiczną. Dlatego przedstawienie charakterystyki morfologii i składu materiałów po szczegółowym omówieniu badań elektrochemicznych wydaje się mało intuicyjne i w mojej opinii utrudnia nieco zrozumienie opisywanych trendów i zależności.

Osobnego komentarza wymaga moim zdaniem strona językowa rozprawy. Niestety dość często można w niej napotkać błędy stylistyczne (np. str. 23 – „Czysty niklem tworzy zbyt silne wiązania...”, str. 40 „Układ pomiarowy składała się...” i wiele innych), niefortunne sformułowania (np. str. 40 „...następnie pomiar zawracał...”), a nawet błędy ortograficzne (np. str. 9 i in. „Ponad to”). O ile w każdej obszernej pracy można napotkać tego typu usterki, w tym przypadku ich liczba jest jednak zaskakująco duża, co wskazuje, że praca powstawała w pośpiechu.

Generalnie nie mam większych zastrzeżeń do wyników będących podstawą rozprawy. W mojej opinii są one wartościowe i wnoszą wkład w rozwój dyscypliny. W trakcie lektury pracy nasunęło mi się jednak kilka pytań i wątpliwości. W związku z tym chciałbym, żeby Autorka odniosła się do nich w trakcie obrony.

1. Czym się kierowano wybierając rozpuszczalnik na bazie chlorku cholicy i glikolu etylenowego? Czy Autorka podejmowała próby elektroosadzania powłok Ni-Mo z roztworów na bazie innych DES?
2. Czy próbowano przeprowadzić proces elektroosadzania Ni-Mo z roztworów wodnych w celu porównania właściwości warstw uzyskiwanych w różnych typach kąpeli?
3. Istnieją doniesienia literaturowe wskazujące na możliwość zastosowania układów na bazie Ni-Mo jako katalizatorów bifunkcyjnych. Czy wobec tego podejmowano próby określenia aktywności elektrokatalitycznej uzyskanych powłok w reakcji wydzielania tlenu? Jeśli nie, to proszę Autorkę o jej opinię w tej sprawie.



4. Czy uzyskane wartości parametrów opisujących właściwości elektrokatalityczne uzyskanych powłok porównywano względem elektrody/elektrod Pt?
5. Czy weryfikowano powtarzalność procesu osadzania warstw Ni-Mo w danych warunkach, w szczególności czy grubość, morfologia, skład, a przede wszystkim aktywność elektrochemiczna materiałów uzyskiwanych w jednakowych warunkach są porównywalne?
6. Proszę o jednoznaczne wskazanie warunków procesu elektroosadzania pozwalających na uzyskanie powłok Ni-Mo o najbardziej pożądanym właściwościach wraz z wyjaśnieniem przyczyn, dla których ich aktywność elektrokatalityczna jest największa.

Powyższe pytania stanowią zaproszenie do dyskusji i wynikają przede wszystkim z ciekawości i zainteresowań badawczych recenzenta.

Warto również podkreślić, że część wyników badań prowadzonych w ramach realizacji recenzowanej pracy została opublikowana w formie artykułu w renomowanym czasopiśmie międzynarodowym (Scientific Reports). Całkowity dorobek naukowy pani mgr inż. Anny Niciejewskiej to współautorstwo 6 publikacji w krajowych i międzynarodowych czasopismach naukowych oraz 9 wystąpień konferencyjnych.

#### **Wniosek końcowy**

W mojej opinii recenzowana rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej. Doktorantka z powodzeniem podjęła się rozwiązania oryginalnego problemu badawczego, jakim było otrzymanie powłok Ni-Mo o obiecującej aktywności elektrokatalitycznej w reakcji wydzielania wodoru wykorzystując do tego celu elektrolity na bazie cieczy głęboko eutektycznych. Pani mgr inż. Anna Niciejewska wykazała się umiejętnością planowania badań, ich właściwego przeprowadzenia, interpretacji wyników oraz poprawnego formułowania wniosków.

Pomimo drobnych zastrzeżeń wymienionych powyżej pracę oceniam jednoznacznie pozytywnie. Wobec tego stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Anny Niciejewskiej spełnia wymogi ustawowe (ustawa z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz.U. 2020 r. poz. 85, z późn. zm.) stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej o dopuszczenie mgr inż. Anny Niciejewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Leszek Zaraska

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl