



dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej

10.08.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Marty Wala-Kapica

pt. „Opracowanie nowych tworzyw elektrokatalitycznych z wykorzystaniem nanotechnologii do utleniania wybranych związków organicznych”

Podstawą do wykonania recenzji rozprawy doktorskiej jest pismo Przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej, prof. Wojciecha Simki z dnia 05 lipca 2023 r. (RPW/26962/2023 N). Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii. Promotorem rozprawy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Wojciech Simka.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska przygotowana została w postaci monografii naukowej. Układ rozdziałów w monografii jest tradycyjny i zgodny z obowiązującymi standardami prac doktorskich. Monografia wraz z literaturą liczy łącznie 145 stron i została podzielona na 7 rozdziałów. Tradycyjny podział otwiera wstęp teoretyczny do podejmowanej problematyki, po którym Doktorantka przedstawia cel pracy, metodykę badawczą, uzyskane wyniki badań wraz z ich szczegółowym omówieniem. Ostatnie rozdziały rozprawy stanowią podsumowanie, spis literatury oraz spis dorobku naukowego mgr inż. Marty Wala-Kapicy. Praca zawiera 238 cytowań, poprawnie dobranych oraz odnoszących się do bieżących badań. Pani mgr inż. Marta Wala-Kapica wiąże trzy z pośród dziesięciu publikacji będących w jej dorobku bezpośrednio z realizacją rozprawy doktorskiej.

W swojej rozprawie doktorskiej mgr inż. Marta Wala-Kapica podejmuje się badań niezwykle bieżącego problemu, jednocześnie stanowiącego istotne wyzwanie technologiczne z pogranicza inżynierii materiałowej, inżynierii chemicznej i elektrochemii, jakim jest opracowanie nowej generacji tworzyw o właściwościach elektrokatalitycznych względem prostych związków organicznych takich jak mocznik, metal i etanol. Związki te zostały wyselekcjonowane przez Autorkę nieprzypadkowo, gdyż Jej zamysłem jest zastosowanie opracowanych przez siebie materiałów jako elektrod w technologii ogniwi paliwowych wykorzystujących alternatywne względem wodoru paliwa jako nośnik energii. Wskazuje Ona również, że pełne zrozumienie mechanizmów rozkładu mocznika może przyczynić się do opanowania technologii produkcji wodoru, bardziej efektywnej energetycznie względem reakcji elektrolizy wody. Obydwa te cele jednoznacznie dowodzą wysokiej świadomości Autorki w odniesieniu do kryzysu klimatycznego, cywilizacyjnego problemu

zrównoważonych środowiskowo metod magazynowania i konsumowania energii oraz roli, którą w tym kryzysie mają spełnić naukowcy i inżynierowie.

Biorąc powyższe pod uwagę wstęp teoretyczny rozprawy doktorskiej napisany został niemalże wzorcowo i zasługuje na pochwałę. Autorka skupia się w nim na dogłębnym scharakteryzowaniu ogniw paliwowych, jako metody magazynowania energii w postaci chemicznej oraz ich bieżących trendów rozwojowych. Warto zwrócić uwagę, że w odniesieniu do każdego z omawianych przez siebie typów ogniw paliwowych Autorka stara się scharakteryzować nie tylko zalety ale i wyzwania związane z określoną technologią jak na przykład problemy korozyjne, zatrucia katalizatora tlenkami węgla czy związkami siarki ograniczające wydajność i prowadzące do postojów technologicznych, ale także problemy związane z użytkowaniem wodoru jako magazynu energii. W efekcie, wprowadzenie teoretyczne stanowi solidne studium technologii ogniw paliwowych o wysokich walorach edukacyjnych.

Pani mgr inż. Marta Wala-Kapica dostrzega mocznik jako alternatywne paliwo do produkcji ogniw paliwowych. Związek ten jest produkowany na szeroką skalę i wykorzystywany m.in. w rolnictwie czy przemyśle kosmetycznym. Jednocześnie jednak jest powszechnie obecny w środowisku i często traktowany jako odpad. Autorka zwraca też uwagę na fakt, że reakcja hydrolizy mocznika związana jest z uwalnianiem amoniaku, co prowadzić może do negatywnych efektów jak m.in. eutrofizacja wód.

Swoje badania Autorka dysertacji zdecydowała się skupić na stopach niklu i kobaltu oraz ich kompozytach z tlenkiem grafenu. Na przestrzeni wprowadzenia teoretycznego zauważa ona i podaje liczne przykłady wykorzystania ww. metali do katalizy procesów zachodzących w różnych typach ogniw. Autorka identyfikuje oksywodorotlenek niklu (III) będący efektem procesu utleniania wodorotlenków niklu (II) w środowiskach alkalicznych jako związek odgrywający szczególnie istotną rolę w mechanizmie utleniania mocznika. Identyfikuje również alternatywne produkty rozkładu mocznika takie jak CNO^- , NO_3^- , NO_2^- czy kationorodnik mocznikowy jako istotne z punktu widzenia wydajności procesu. W podobnie wnikliwy sposób następnie scharakteryzowane są wyzwania związane z wydajnością wykorzystania metanolu i etanolu jako paliw alternatywnych. Wytwarzając różne typy związków elektrokatalitycznych Autorka stawia więc przed sobą za cel zwiększenia wydajności elektROUTLENIANIA poprzez zrozumienie i kontrolę mechanizmów rozkładu ww. związków organicznych. Cel ten planuje uzyskać przez wytworzenie heterostruktur charakteryzujących się synergistycznym i geometrycznym efektem katalitycznym.

Badania eksperymentalne zrealizowane przez mgr inż. Martę Wala-Kapicę podzielić można na dwie części, tj. część opisującą wytworzenie na drodze elektrodpozycji proszków katalitycznych NiCu i NiCuGO oraz ich charakteryzację fizykochemiczną oraz część opisującą prezentowany przez ww. związki efekt elektrokatalityczny w środowiskach alkalicznych. Opisy eksperymentalne przedstawione są z dużą dbałością o szczegóły, co pozwala czytelnikowi na niezależne odtworzenie przeprowadzonych eksperymentów. Do scharakteryzowania swoich materiałów Autorka wykorzystwała mikroskopię elektronową oraz szereg technik spektroskopowych (EDX, XPS, spektroskopia Ramana, XRD). Otrzymane proszki zbadano pod kątem ich aktywności katalitycznej względem mocznika, metanolu i etanolu. Autorka dobrała optymalne warunki operacyjne podczas elektrolizy, inne dla każdego ze związków oraz pozwalające na zachowanie stabilności wytworzonych materiałów w trakcie elektrolizy, a także każdorazowo opisała mechanizm przeniesienia ładunku. W efekcie wykazała aktywność wytworzonych przez siebie materiałów względem każdego badanego związku.

Poprzez przeprowadzenie analiz ciekłych produktów reakcji Autorka dowiodła też, że mechanizm reakcji utleniania mocznika na badanym materiale różni się od szeroko przyjętego w literaturze. Przychyłam się do oceny Autorki, że wniosek ten ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia dalszego rozwoju ogniwi paliwowych bezpośrednio zasilanych mocznikiem. Autorka dysertacji ostatecznie udowodniła, że spośród wszystkich badanych materiałów NiCuGO₂₀, czyli kompozyt stopu NiCu z tlenkiem grafenu okazał się cechować najwyższą aktywność elektrokatalityczną wobec utleniania prostych związków organicznych (mocznik, metanol, etanol). Największą wydajność prądową cechował proces reakcji utleniania metanolu. Tym samym należy uznać, że cele postawione przez mgr inż. Martę Wala-Kapicę zostały w pełni zrealizowane, a postawiona hipoteza potwierdzona.

Mimo iż napisana bardzo przejrzyście i z dbałością o szczegóły, rozprawa doktorska mgr inż. Marty Wala-Kapicy zawiera kilka błędów czy dyskusyjnych interpretacji Autorki, o których dalszą dyskusję chciałbym Ją poprosić:

1. Posługując się elementami metody naukowej Autorka powinna w części opisu teoretycznego dowieść, że postawiona przez nią hipoteza nosi znamiona nowości naukowej. Mimo iż sam opis teoretyczny przedstawiony jest wyjątkowo dobrze, to w rozdziale 1.4 traktującym o materiałach elektrokatalitycznych nie znajduję bezpośredniego odniesienia do opisu materiałów zbliżonych do tych, użytych przez Autorkę. Czyżby nikt nie pracował nad tą grupą materiałów? Dlatego prosiłbym o krótkie zreferowanie innych prac nad wykorzystaniem heteroziłącz metal-węgiel, w szczególności dla stopów Ni-Cu, aby móc lepiej zorientować się nt. problematyki wykorzystania tej grupy materiałów i jakości studiów podejmowanych przez Autorkę. Jaki jest aktualny stan wiedzy w obszarze elektroosadzania tych kompozytów? Informacje te częściowo znajduję w Tabeli 11, powinny być jednak w mojej ocenie przytoczone już w opisie teoretycznym.
2. Czy Autorka próbowała wytwarzać proszki przy gęstościach prądu niższych niż 15.6 A dm⁻³ lub wyższych od 20.8 A dm⁻³? Taki eksperyment wydawałby mi się bardzo wartościowy z punktu widzenia kontroli składu wytwarzanych stopów, zważywszy że większy udział Ni rozdrabniał strukturę wytwarzanych proszków.
3. Prosiłbym o szacunkowy opis ilości GO w wytworzonych proszkach. Mimo homogenizacji zawiesiny użytej w kąpeli elektrolitycznej istotnym jest przedstawienie informacji ile węgla faktycznie wbudowuje się w strukturę kompozytu NiCuGO oraz czy wartości te są różne w zależności od zastosowanej gęstości prądu podczas elektroosadzania.
4. Autorka realizowała eksperyment chronoamperometryczny polaryzując próbki przy potencjale równym potencjałowi pików anodowego na woltamogramie. Dla procesów nieodwracalnych położenie pików na woltamperogramie zależy będzie od szybkości skanowania. Jakiej szybkości skanu Autorka użyła? Sugeruję, aby informacja o potencjale polaryzacji była każdorazowo podana na legendzie lub w opisach pod rysunkami.
5. Analizując wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii Ramana czytelnik dowiaduje się, że w wytwarzanych strukturach znajdują się tlenki niklu i miedzi. Jednakże, w opisie wyników EDX Autorka ograniczyła się wyłącznie do przedstawienia średniego stosunku Ni:Cu. Prosiłbym o ilościowe oszacowanie udziału tlenu i węgla w wytworzonych próbkach.

6. W analizie widm XPS na Rys. 9 zauważyć można brak sygnału od Ni i Cu. Wynika on prawdopodobnie z bardzo dużej zdolności materiału do adsorpcji zanieczyszczeń węglowych (tzw. *adventitious carbon*) i rozbudowanej powierzchni proszków. Autorka powinna była wykorzystać trawienie jonowe, a następnie powtórzyć pomiary.
7. Proszę o podanie wzoru i właściwej referencji dla metody oszacowania powierzchni aktywnej elektrochemicznie, przedstawionej na str. 70 i później. Najszerzej stosowaną metodą wyznaczenia powierzchni aktywnej elektrochemicznie z woltamogramów jest metoda Randlesa-Sevcika (lub jej modyfikacja dla procesów nieodwracalnych). Dlaczego Autorka się na nią nie zdecydowała? Wzór R-S Autorka używa w swojej pracy, gdzie niewłaściwie oznacza A jako powierzchnię geometryczną zamiast powierzchnię aktywną elektrochemicznie.
8. Autorka używa zwrotu *quasi*-odwracalności badanych reakcji redoks (str. 75, 86, 105). Jak Autorka rozumie to pojęcie? Zwrot ten został wprowadzony do oceny procesów na pograniczu pomiędzy odwracalnymi i nieodwracalnymi, gdzie nie jest spełniona liniowa zależność woltametryczna $i_p = f(v^{1/2})$. Jak jednak przedstawiono na Rys. 15b, 21b, 32b, powyższa funkcja jest liniowa (opisuje ją równanie 41), a zachodzące procesy powinny zostać uznane za nieodwracalne. Na nieodwracalność procesów wskazuje również separacja pomiędzy pikiem anodowym i katodowym oraz wspomniane przez Autorkę ograniczenia kinetyczne procesów. (A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley, 2000, str. 237 i dalej).
9. Uwagi 7. i 8. powinny być przez Autorkę uwzględnione przy wyznaczaniu współczynnika dyfuzji D_{O_2} , gdzie na jego ostateczną wartość będą miały wpływ różne dla poszczególnych próbek wielkości powierzchni aktywnej elektrochemicznie A. Jakie właściwości proszków, inne niż powierzchnia aktywna elektrochemicznie, mają w ocenie Autorki wpływ na zróżnicowanie współczynników dyfuzji?
10. Zakładając różne wartości potencjałów prowadzenia procesu chronoamperometrycznego, a więc różną moc elektrolizera, ciekawi mnie efektywność energetyczna utleniania mocznika, metanolu czy etanolu na każdej z badanych elektrod. Czy Autorka może zasugerować, który z materiałów jest najbardziej opłacalny do wykorzystania z tego punktu widzenia?
11. Mocznik w roztworach wodnych ulega hydrolizie, o czym Autorka pisze we wprowadzeniu na str. 31. Czy zbadano spadek stężenia mocznika w czasie równym eksperymentowi chronoamperometrycznemu (4000 s) oraz zdolność do adsorpcji mocznika na wytworzonych przez Autorkę materiałach, bez prowadzenia elektrolizy?

Muszę tutaj podkreślić, że przedstawione powyżej uwagi mają charakter w większości dyskusyjny i nie wpływają na moją końcową, bardzo wysoką ocenę pracy mgr inż. Marty Wala-Kapicy. Rolą recenzenta jest jednak szukać dziury w całym, co też niniejszym czynię. Poniżej przedstawiam również uwagi natury edytorskiej, co do których nie oczekuję dalszych wyjaśnień:

1. Pomimo iż Autorka w jasny sposób definiuje postawiony przed sobą cel pracy badawczej, jako dobór stężeń reagentów (mocznik, metanol, etanol) wykorzystywanych w procesach elektrochemicznych, zadania z nim związane mają charakter optymalizacyjny. Niektóre z celów mogłyby być sformułowane tak, aby nastawić się na bardziej naukowe efekty: poznania, opisanie, zrozumienia.

2. Rozwinięciem skrótu BDDE jest *boron-doped diamond electrodes*, czyli elektrody z diamentu domieszkowanego borem, a nie jak pisze Autorka na stronie 36 elektrody borowe domieszkowane diamentami.
3. Na stronie 67 autorka używa zwrotu widma przeglądowe (XPS). Bardziej poprawnym wydaje się zwrot widma niskorozdzielcze.
4. O ile chemicy dosyć luźno definiują pojęcie metalu szlachetnego jako takiego, który nie podlega reakcjom utleniania, to zgodnie z definicją stosowaną w fizyce metal szlachetny to metal który ma w pełni zapełnione elektronami orbitale d. Miedź należy zatem definiować jako metal szlachetny.
5. W omawianiu równoległe zachodzących procesów utleniania wodorotlenków niklu i miedzi do odpowiednich oksywodorotlenków czytelnikowi znacznie pomogłoby podanie standardowych potencjałów E^0 tych procesów.
6. Rys. 24a-h brakuje skali odniesienia.

Wysoce cenię wartość poznawczą zrealizowanych badań, ich oryginalność oraz dalece idące możliwości aplikacyjne zaproponowanych rozwiązań. Autorka rozprawy udowodniła, że jest sprawnym elektrochemikiem, którego cechuje duża wnikliwość i dbałość o szczegóły w efektywnym opisie procesów elektrodowych zachodzących na wytworzonych przez siebie podłożach. To właśnie te przymioty uznają za najbardziej wartościowe w rozprawie doktorskiej mgr inż. Marty Wala-Kapicy. Przytłaczająca większość prac dotyczących elektrolizy skupia się jedynie na założeniu proporcjonalności pomiędzy mierzonymi prądami a rozkładem badanego związku, nie wnikając w reakcje konkurencyjne i produkty pośrednie reakcji. Informacje te często mają kolosalne znaczenie z punktu widzenia użyteczności materiału czy technologii i możliwości ich skalowania do zastosowań przemysłowych. Należy również podkreślić, że metoda wytwarzania proszków przez Autorkę pozwala w pewnym zakresie na sterowanie składem chemicznym wytworzonych stopów i kompozytów. Możliwość „szycia na miarę” Jej materiałów jest szczególnie cenna dążąc do uniwersalnych zastosowań badanych materiałów. Autorka zauważyła np. że zbyt wysokie stężenie miedzi w stopie może negatywnie wpływać na aktywność materiału.

Sylwetka Pani Marty Wala-Kapica pozwala wnioskować o jej dojrzałości naukowej, zaangażowaniu oraz wszechstronności. Jest ona współautorką łącznie dziesięciu (w momencie pisania recenzji) artykułów naukowych w prestiżowych czasopismach takich jak *Electrochimica Acta*, *Applied Surface Science* czy *International Journal of Hydrogen Energy*. W pracach tych czterokrotnie występuje jako pierwszy autor (w tym, w każdej z publikacji związanych z tematyką rozprawy doktorskiej) i dwukrotnie jako drugi autor, czym dowodzi znaczącego wpływu w realizację przeprowadzonych badań. Łączny wskaźnik oddziaływania trzech publikacji powiązanych tematycznie z rozprawą doktorską wynosi 19.402. Wszystkie prace Autorki były cytowane łącznie 57 razy (indeks $h=4$), co należy uznać za wyróżniające jak na etap doktoratu wskaźniki scjentometryczne. Swoje wystąpienia wielokrotnie prezentowała na konferencjach międzynarodowych, zdobywając m.in. wyróżnienie Best Presentation Award na międzynarodowej konferencji *IEEE Nanomaterials: Applications & Properties* w 2022, gdzie niżej podpisany miał okazję osobiście dostrzec zdolności oratorskie Autorki dysertacji.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że oceniana rozprawa doktorska mgr inż. Marty Wala-Kapicy, pt.: „Opracowanie nowych tworzyw elektrokatalitycznych z wykorzystaniem nanotechnologii do utleniania wybranych związków organicznych” w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 roku - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. poz. 1668 z późn.

zm.). Wobec powyższego, wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr inż. Marty Wala-Kapica do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Wala-Kapica, kierując się bardzo wysokim poziomem oraz praktycznym potencjałem wykorzystania badań przeprowadzonych w trakcie realizacji pracy doktorskiej, a także spełnieniem przez nią warunków ogólnych dotyczących wyróżniania rozpraw doktorskich w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna na Politechnice Śląskiej. W mojej ocenie, Autorka w istotny sposób przyczyniła się do zrozumienia procesów zachodzących w ogniwach paliwowych bezpośrednio zasilanych mocznikiem, dowodząc że maksymalizacja odpowiedzi prądowej ogniwa nie powinna być jedynym celem inżynierii nowej generacji elektrokatalizatorów.

Podpisano odręcznie przez autora

 POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ
Instytut Nanotechnologii
i Inżynierii Materiałowej
(2)