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
Tel. 12 686 25 17

Kraków, dn. 02.09.2023

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

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

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marty Wali-Kapicy pt. *Opracowanie nowych tworzyw elektrokatalitycznych z wykorzystaniem nanotechnologii do utleniania wybranych związków organicznych*

Niniejszą recenzję sporządziłem w związku z powołaniem mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej mgr inż. Marty Wali-Kapicy Uchwałą Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej z dnia 05.07.2023 r., o czym zostałem poinformowany stosownym pismem przez Przewodniczącego Rady Dyscypliny.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marty Wali-Kapicy zatytułowana *Opracowanie nowych tworzyw elektrokatalitycznych z wykorzystaniem nanotechnologii do utleniania wybranych związków organicznych* została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej w Gliwicach pod opieką promotorską prof. dr hab. Wojciecha Simki.

Celem pracy było uzyskanie nanostrukturalnych proszków NiCu z dodatkiem tlenku grafenu metodą elektrochemicznego osadzania oraz zbadanie aktywności elektrokatalitycznej tego rodzaju materiałów w reakcjach utleniania wybranych związków organicznych takich jak mocznik, metanol i etanol. Można więc stwierdzić, że tematyka pracy wpisuje się w aktualne nurty badawcze w zakresie syntezy i kompleksowej charakterystyki nanostrukturalnych materiałów o właściwościach elektrokatalitycznych, mogących znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych.

Praca ma klasyczny układ. Rozpoczyna ją dość obszerny wykaz stosowanych skrótów i symboli, co stanowi dla czytelnika spore ułatwienie. Jednakże wobec tego zastanawiające jest, dlaczego w tekście Autorka ponownie definiuje większość skrótów. Kolejny fragment pracy stanowią streszczenia w języku polskim i angielskim, w których Autorka przedstawia najważniejsze osiągnięcia swojej pracy.

Rozdział 1 pracy to liczący 39 stron wstęp literaturowy. W kolejnych podrozdziałach Autorka omawia zalety i możliwości wynikające ze stosowania ogniw paliwowych, a następnie szczegółowo opisuje poszczególne typy ogniw (SOFC, MCFC, PAFC, MFC, AFC, PEMFC), każdorazowo omawiając procesy zachodzące w ogniwach danego typu, materiały stosowane do ich budowy, a także zalety, wady i możliwe zastosowania tego typu układów. Sporo uwagi poświęca również paliwom stosowanym w ogniwach paliwowych, ze szczególnym uwzględnieniem możliwych alternatyw dla gazowego wodoru takich jak metanol, etanol oraz mocznik. Autorka przedstawia

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

mechanizmy utleniania tych związków oraz omawia wybrane materiały mogące pełnić funkcję katalizatorów tych procesów. Szczególnie istotne w kontekście prowadzonych przez Autorkę badań jest przekonujące uzasadnienie potrzeby badania mechanizmu procesu utleniania mocznika zachodzącego na powierzchni danego katalizatora.

W mojej opinii część literaturowa pracy jest napisana poprawnie, choć uważam że miejscami może nieco zbyt szczegółowo. Pewne ogólne informacje, zwłaszcza nie związane bezpośrednio z tematyką pracy, mogłyby zostać pominięte bez wpływu na całokształt pracy. Z drugiej strony odczuwam lekki niedosyt w zakresie opisu dotychczasowego stanu badań nad katalizatorami na bazie Ni-Cu, szczególnie uzyskiwanymi metodami elektrochemicznymi. Opis taki wprost wskazywałby na elementy nowości realizowanych przez doktorantkę badań w kontekście wcześniejszych doniesień literaturowych.

W **rozdziale 2** Autorka przedstawia główny cel pracy jakim było opracowanie materiałów elektrokatalitycznych na bazie Ni-Cu wzbogaconych cząstkami tlenku grafenu. O ile ogólny ogólny cel pracy sformułowany został moim zdaniem prawidłowo, można się było pokusić o sformułowanie celów szczegółowych, zwłaszcza biorąc pod uwagę szeroki zakres badań i mnogość problemów badawczych, jakimi zajmowała się doktorantka. Dlatego chciałbym, aby w trakcie obrony doktorantka przedstawiła szczegółowe cele swojej pracy, a także metody ich realizacji.

Liczący 9 stron **rozdział 3** rozprawy stanowi opis stosowanych metod i procedur badawczych. W kolejnych podrozdziałach Autorka skupia się na metodzie otrzymywania materiałów elektrokatalitycznych, technikach stosowanych w celu weryfikacji morfologii i składu otrzymanych materiałów, a przede wszystkim na prowadzonych badaniach elektrochemicznych.

Najważniejszą częścią pracy jest liczący 53 strony **rozdział 4**, w którym Autorka przedstawia oraz szczegółowo omawia uzyskane przez siebie wyniki. W pierwszej kolejności zweryfikowała morfologię uzyskanych materiałów przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej oraz wyznaczyła stosunek masowy Ni do Cu przy pomocy techniki EDS. Wykazała, że zastosowanie większej gęstości prądu podczas procedury elektroosadzania oraz dodatek tlenku grafenu do elektrolitu powodowały zmniejszenie średniego rozmiaru uzyskiwanych cząstek. Wbudowywanie się tlenku grafenu Autorka potwierdziła przy użyciu spektroskopii Ramana. Ponadto skład otrzymanych materiałów badała technikami dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS).

Kolejne podrozdziały pracy poświęcone są wynikom badań elektrochemicznych z wykorzystaniem technik woltamperometrycznych (LSV, CV) oraz chronoamperometrii (ChA). W pierwszym etapie Autorka przeprowadziła charakterystykę elektrochemiczną uzyskanych materiałów w roztworach wodorotlenku potasu określając optymalne stężenie roztworu KOH, wyznaczając elektrochemicznie aktywną powierzchnię badanych elektrod oraz badając kinetykę zachodzących na nich procesów. Przeprowadziła również badania aktywności elektrochemicznej materiałów

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

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

w reakcji wydzielania tlenu, porównując uzyskane wartości nadpotencjałów z danymi literaturowymi.

Szczególnie dużo uwagi doktorantka poświęciła badaniom procesu elektrochemicznego utleniania mocznika na uzyskanych przez siebie elektrodach. Obejmowały one kolejno dobór optymalnego stężenia mocznika, badanie kinetyki reakcji przy użyciu woltamperometrii cyklicznej oraz badania aktywności katalitycznej poszczególnych materiałów w reakcji elektroutleniania tego związku, w tym badanie stabilności elektrokatalizatorów w czasie. Szczególnie istotne są w mojej opinii badania wydajności procesu elektrolizy mocznika z wykorzystaniem otrzymanych materiałów, a przede wszystkim określenie mechanizmu reakcji utleniania mocznika, który okazał się inny niż opisywany dotychczas w literaturze.

W kolejnych podrozdziałach Autorka przedstawia wyniki badań elektrochemicznych przeprowadzonych w celu określenia aktywności katalitycznej wszystkich otrzymanych materiałów w reakcjach utleniania metanolu i etanolu. W obu przypadkach przeprowadzone badania obejmowały określenie optymalnego stężenia danego alkoholu, badanie kinetyki procesów zachodzących na elektrodach oraz określenie stabilności poszczególnych materiałów w trakcie reakcji utleniania. Badania te wykazały potencjalną możliwość zastosowania uzyskanych materiałów jako katalizatorów obu procesów.

W **rozdziale 5** Autorka w zwięzły sposób podsumowuje najważniejsze osiągnięcia swojej pracy. Spis cytowanej literatury liczy 238 pozycji, z czego większość stanowią prace opublikowane w ostatnich kilku latach.

W trakcie lektury pracy nasunęło mi się kilka pytań i wątpliwości. W związku z tym chciałbym, żeby doktorantka odniosła się do nich w trakcie obrony.

1. Proces elektroosadzania prowadzono w elektrolicie o określonym składzie przy zastosowaniu dwóch gęstości prądu. Na jakiej podstawie wybrano skład elektrolitu i warunki procesu? Czy na podstawie literatury, czy może prowadzono jakieś badania wstępne i/lub optymalizację procedury?
2. Na podstawie przedstawionego opisu wnioskuję, że bezpośrednio po procesie elektroosadzania materiały oddzielano od powierzchni elektrody i dopiero w kolejnym etapie poddawano analizie. Chciałbym zapytać, czy analizowano również morfologię i skład warstw przed oddzieleniem od powierzchni elektrody? Powszechnie wiadomo, że w przypadku powstawania grubszych warstw podczas osadzania przy jednoczesnym współwydzielaniu wodoru morfologia materiału bezpośrednio przy powierzchni może znacząco się różnić od tej w głębi warstwy (zob. np. *Adv. Mater.* 15 (2003) 1610–1614). Pojawia się więc pytanie czy w tym przypadku nie obserwowano takich różnic oraz czy obserwowano i/lub spodziewano się jakichś różnic w składzie osadu na różnej głębokości. Proszę o komentarz w tym zakresie.
3. Według jakich kryteriów dokonywano wyboru zakresów potencjału stosowanych podczas badań LSV oraz CV?

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

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

4. Czy procedura nanoszenia materiału elektroaktywnego na powierzchnię elektrody GC była powtarzalna? Czy prowadzono badania potwierdzające, że obserwowane trendy wynikają np. ze zmiany składu elektrolitu a ich przyczyną nie są np. różnice we właściwościach przygotowywanych kolejno elektrod?
5. Proszę o przedstawienie metodologii wyznaczania powierzchni elektrochemicznie aktywnej z pomiarów pojemnościowych.
6. W niektórych przypadkach kształt krzywych chronoamperometrycznych wskazuje na stopniowy wzrost obserwowanej gęstości prądu wraz z wydłużaniem czasu procesu anodowego utleniania (np. Rys. 17, krzywa dla materiału NiCuGO20), co potencjalnie sugeruje poprawę właściwości katalitycznych materiału w czasie. Prosiłbym o przedstawienie możliwej przyczyny tego zjawiska.
7. Czy wyniki badań procesu elektrolizy mocznika przedstawione np. na rys. 25 oraz 26 to wyniki pojedynczych badań, czy może wartości średnie z wielu procesów? Proszę o komentarz odnośnie powtarzalności właściwości poszczególnych elektrod.
8. Czy weryfikowano skład materiału elektrody po procesie elektrolizy mocznika?

Spełniając obowiązek recenzenta pozwolę sobie również przedstawić kilka uwag krytycznych oraz wymienić drobne błędy i usterki, które zwróciły moją uwagę podczas lektury pracy.

- Nieco nieprecyzyjne dla czytelnika mogą być określenia „zwiększenie" lub „zmniejszenie" potencjału bez określenia czy jest to zmiana w kierunku potencjałów bardziej dodatnich czy bardziej ujemnych.
- Procesy przedstawiamy przy pomocy „równań reakcji" a nie „reakcji". Tego rodzaju skrót myślowy prowadzi czasami do dość dziwnych sformułowań – przykładowo na str. 43 można znaleźć zdanie, w którym Autorka pisze: „Reakcję zachodzącą na anodzie(...), prezentuje reakcja".
- Równanie 30 jest nieprawidłowo zbilansowane.
- W niektórych miejscach Autorka stosuje zapożyczenia z języka angielskiego zamiast polskich odpowiedników (np. „spektrum" zamiast „widmo").
- Rys. 13 - brak informacji względem jakiej elektrody odniesienia określano wartości potencjału.
- Tabela 8 zawiera bardzo dużo danych, które omawiane są później w tekście jedynie fragmentarycznie.
- Na str. 89 Autorka pisze, że na rys. 21(d) zamieszczono „zależność logarytmu szybkości skanowania od logarytmu natężenia prądu piku", podczas gdy w rzeczywistości do prąd piku zależy od szybkości zmian potencjału a nie odwrotnie.
- W pracy można napotkać nieco drobnych błędów stylistycznych, skrótów myślowych i błędów edytorskich, a niektóre fragmenty sprawiają wrażenie, jakby były pisane w pośpiechu.

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

UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Chciałbym podkreślić, że wyniki będące podstawą recenzowanej rozprawy zostały już opublikowane w postaci dwóch artykułów w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych (*International Journal of Hydrogen Energy* oraz *Electrochimica Acta*). Ponadto tematyce pracy poświęcony jest również artykuł przeglądowy opublikowany przez autorkę pracy i promotora w czasopiśmie *Molecules*.

Na całkowity dorobek naukowy pani Marty Wali-Kapicy składa się 10 publikacji w renomowanych czasopismach z listy JCR oraz 8 prezentacji na międzynarodowych konferencjach (w tym 7 komunikatów ustnych).

Wniosek końcowy

W mojej opinii recenzowana rozprawa doktorska zawiera elementy nowości naukowej. Doktorantka z powodzeniem podjęła się rozwiązania oryginalnego problemu badawczego jakim było wykorzystanie metody elektrochemicznego osadzania do otrzymania nanostrukturalnych materiałów elektrokatalitycznych do utleniania związków organicznych o potencjalnym zastosowaniu w ogniwach paliwowych. Lektura pracy pozwala stwierdzić, że doktorantka wykazała się dobrą znajomością tematu. Potrafiła umiejętnie zaplanować badania, prawidłowo stosowała liczne techniki badawcze, poprawnie przeanalizowała, zinterpretowała i przedyskutowała otrzymane wyniki.

Biorąc powyższe pod uwagę, pracę oceniam **jednoznacznie pozytywnie**. Wymienione uwagi stanowią jedynie punkt wyjścia do dyskusji w trakcie obrony albo dotyczą spraw o drugorzędnym znaczeniu, nie wpływających znacząco na jakość rozprawy. Dlatego z **pełnym przekonaniem stwierdzam**, że praca doktorska Pani Marty Wali-Kapicy **spełnia wymogi ustawowe** (ustawa z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz.U. 2020 r. poz. 85, z pożn. zm.) stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora, dlatego **wnioskuję** do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Śląskiej o **nadanie jej stopnia doktora** w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna.

Podpisano odręcznie przez autora

Leszek Zaraska

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