



Dr hab. Krzysztof Miecznikowski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526340
Fax: (22) 5526434
E-mail: kmiecz@chem.uw.edu.pl

16 grudnia 2016 roku

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz zatytułowana „Mechanizm katodowych reakcji na powierzchni niklu w metanolowych roztworach elektrolitów” zrealizowana została pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Jacka Banasia oraz promotora pomocniczego Panią dr Urszulę Lelek-Borkowską w Katedrze Chemii i Korozji Metali na Wydziale Odlewnictwa w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Tematyka badawcza niniejszej rozprawy doktorskiej mieści się doskonale w nurcie badawczym związanym z wyjaśnieniem mechanizmu oraz wpływem bezwodnych i słabo uwodnionych alkoholowych roztworów elektrolitów na procesy elektrodowe zachodzące na granicy faz metal – alkohol.

Tematyka pracy obejmuje określenie wpływu cząsteczek metanolu na tworzenie się metoskylowej warstwy pasywnej na powierzchni niklu w metanolowych bezwodnych i słabo uwodnionych roztworach elektrolitów podstawowych. Przedmiotem zainteresowania Autorki są: określenie właściwości katodowych niklu w bezwodnych metanolowych roztworach elektrolitu podstawowego, mechanizmu zachodzących reakcji elektrochemicznych na metalicznym niklu w obecności bezwodnego roztworu metanolu oraz poznania budowy tworzącej się warstwy w obszarze katodowym na powierzchni niklu. Ponadto doktorantka w prowadzonych swoich badaniach określiła również wpływ obecności różnych sole takich jak: chlorek litu, metoksylian sodu czy tetrabutylamoniową tetrafluoroboranu na tworzenie się stałych warstw katodowych na powierzchni badanego metalu. Pomimo istotnemu postępowi, jaki dokonał się na przestrzeni ostatnich lata w tym zakresie to wciąż pozostaje wiele problemu do rozwiązania m.in. wpływu różnego rodzaju rozpuszczalników na odporność korozyjną różnych metal, czy mechanizmu reakcji katodowych w rozpuszczalnikach bezwodnych. Dlatego też podjęta w rozprawie problematyka dotycząca wyjaśnienia mechanizmu reakcji katodowych zachodzących na powierzchni niklu w bezwodnym metanolu jak i poznania budowy warstwy tworzącej się na powierzchni niklu, jest z

pewnością zgodnie ze współczesnymi trendami chemii materiałów i elektrochemii. Należy podkreślić, że w ostatnich latach zainteresowanie właściwościami elektrochemicznymi metali w bezwodnych lub słabo uwodnionych alkoholowych roztworach elektrolitów mają duże znaczenie zarówno aplikacyjne, jak i poznawcze zwłaszcza w kontekście zastosowania reakcji metal-alkohol do syntezy różnego typu nanocząstek metalicznych oraz rosnącym udziale alkoholi, jako ciekłych paliw w ogniach paliwowych jak i biopaliwach. Za cenne uważam podjęcie próby systematycznego przebadania niklu, jednego z istotniejszych metali wchodzących w skład wielu stopów odpornych na korozję i wykorzystywanych w wielu praktycznych zastosowaniach np. silniki samochodowe, czy konstrukcje przemysłowe. Uzyskane wyniki są również bardzo ważne z punktu widzenia rozwoju inżynierii materiałowej.

Praca doktorska Pani mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz składa się z następujących rozdziałów (obok podziękowań i spisu treści): wykazu najważniejszych symboli stosowanych w treści rozprawy doktorskiej, streszczenia (w języku polskim i angielskim), wprowadzenia w tematykę dotyczącą procesów elektrodowych w bezwodnych i słabo-uwodnionych alkoholowych roztworów elektrolitów i uzasadnienie podjęcia opisanych badań, a także przeglądu literaturowego obejmującego ogólną charakterystykę bezwodnych roztworów elektrolitów ze szczególnym uwzględnieniem metanolu i dotychczasowe doniesienia dotyczące reakcji elektrodowych niklu w metanolu, opisu syntezy alkoholanów metali. W kolejnych rozdziałach teoretycznych, Autorka podejmuje problematykę wykorzystania czwartorzędowych soli alkiloamoniumowych, jako elektrolitów podstawowych w środowiskach organicznych (alkoholowych) w procesach elektrodowych na granicy faz metal-alkohol. Podsumowując część literaturową, Autorka podaje cele pracy oraz stawia tezę, którą zamierza zweryfikować swoimi wynikami badań zamieszczonymi w części eksperymentalnej. Następnie Autorka przedstawia czytelnikowi część eksperymentalną, w której opisuje stosowane materiały, użyte do badań roztwory oraz zwięźle opisuje metody badawcze takiej jak: elektrochemiczne (woltamperometrię cykliczną - CV, czy wirującą elektrodę dyskową - RDE) jak i ich połączenie z metodami spektroskopowymi (ATR-FTIR), spektroskopię Ramana czy spektroskopię fotoelektronów (XPS) oraz metody mikroskopowe (SEM, AFM czy konfokalna) i metody rentgenowskie (XRD). Następnie Pani Magdalena Bisztyga-Szklarz omawia i przeprowadza zwięźłą dyskusję uzyskanych wyników badań elektrochemicznych, spektroskopowych oraz mikroskopowych. Dwa ostatnie rozdziały zawierają podsumowanie prowadzonych badań wraz z wnioskami końcowymi oraz cytowaną literaturą. Ponadto, w pracy Autorka zamieszcza aneks, w którym przedstawia badania przeprowadzone na zsyntetyzowanym metoksylenie niklu (procedurę syntezy i wyniki badań różnymi metodami) tłumacząc fakt ten, tym, że nie ma danych literaturowych odnoszących się do metoksyłanu

niklu oraz trudnościami w dostępie do komercyjnego związku. Należy podkreślić, że przedstawiony przegląd literaturowy w zakresie wpływu roztworów bezwodnych i słabo uwodnionych w szczególności metalonowych na procesy katodowe metali, jak również ich mechanizm i kinetykę jest przedstawiony w sposób rzetelny i w przeważającej większości obejmuje artykuły opublikowane w ostatnich dwóch dekadach, co świadczy o bardzo dobrym przygotowaniu Autorki do realizacji zamierzonych badań naukowych. Praca obejmuje 110 strony, w tym szereg rysunków, schematów i tabel oraz 173 odnośniki literaturowe. Przechodząc do oceny układu i techniki napisana pracy, należy stwierdzić, że praca jest napisana zwięźle, przejrzysto jak również krytycznie, Pani mgr Magdalena Bisztyga-Szklarz poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu, co jest zgodne z art. 11, punkt 2 Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych. W odczuciu recenzenta, ta literaturowa część pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w wyżej wymienionych dziedzinach, chociaż interesującym byłoby poszerzenie opisu literaturowego o wpływ innych alkoholi np. etanolu, czy wielowodorotlenowych alkoholi na reakcje katodowe metali.

Przedmiotem zainteresowań Autorki w niniejszej rozprawie było badanie wpływu cząsteczek metanolu na tworzenie się metoksyłowej warstwy pasywnej na powierzchni niklu w metanolowych bezwodnych i słabo uwodnionych roztworach elektrolitów podstawowych. W pracy wyróżniamy trzy etapy, pierwszy etap obejmuje prace dotyczące zachowania niklu w obecności roztworu bezwodnego metanolu z LiCl. W tym przypadku Autorka stwierdziła, że procesy katodowe na niklu w bezwodnych roztworach zawierających jony chlorkowe charakteryzują się dwoma obszarami, w których zachodzi proces aktywacyjnie kontrolowanego wydzielania wodoru z alkoholu oraz proces redukcyjny kontrolowany dyfuzją. Ponadto Autorka stwierdza, że interpretacja obszaru kontrolowanego dyfuzją jest skomplikowana, ze względu na występowanie cząstkowych reakcji anodowego roztwarzania metalu do niskich form utlenionych osadzających się w postaci warstewek na metalu. Obecność produktów pośrednich na powierzchni niklu tworzących warstwę powierzchniową typu $\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2$ w badanym zakresie potencjałów została potwierdzona badaniami elektrochemicznymi (spektroskopią impedancyjną), technikami spektroskopowymi in situ z całkowitym wewnętrznym odbiciem (ATR-FTIR) oraz technikami powierzchniowymi (XPS). Ponadto, Autorka postuluje, że aniony chlorkowe prawdopodobnie biorą udział w procesie tworzenia produktów rozpuszczalnych utleniania niklu, co wpływa na ograniczenie tworzenia się warstwy metoksyłowej. W dalszej części pracy Pani mgr Bisztyga-Szklarz przeprowadza takie same badania w obecności metoksyłanu sodu i zauważa występowanie histerezy z zaobserwowaniem prądu granicznego na krzywej katodowej. Autorka tłumaczy fakt ten, wystąpieniem redukcji jonów Ni^{2+} wygenerowanych w trakcie chemicznego utleniania

produktu metoksyłanu niklu przez obecne cząsteczki metanolu. Ponadto, Doktorantka proponuje prawdopodobny mechanizm prowadzący do wytworzenia warstwy $\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2$ na powierzchni niklu, co w świetle przedstawionych wyników badań i doniesień literaturowych wydaje się być poprawnym wnioskowaniem. W kolejnym rozdziale Doktorantka prezentuje uzyskane wyniki dla elektrolitu podstawowego zawierającego czwartorzędową sól alkiloamoniową (sól tertabutyloamoniowa tetrafluoroboranu – $\text{Bu}_4\text{N}(\text{BF}_4)$). W tym przypadku, Autorka stwierdza na podstawie badań, iż nie można w jednoznaczny sposób określić mechanizmu powstawania katodowego produktu/produktów w postaci warstwy w obecności metanolowego roztworu soli tertabutyloamoniowej tetrafluoroboranu. Uzyskana cienka warstwa złożona jest z układu węglowo/węglowodorowego i nie jest typową warstwą tlenkową, jaką uzyskiwała Doktorantka w przypadku poprzednich środowisk i charakteryzuje się nietypową strukturą tzn. ani grafitu ani strukturą określaną jako „diamant-like carbon film”. Ponadto Autorka zaobserwowała rozkład kationu tertabutyloamoniowego, chociaż do tej pory uważany jest on za bardzo stabilny jon, w odczuciu recenzenta zbyt mało miejsca Pani mgr Bisztyga-Szkalcz poświeciła miejsca na wyjaśnienie przyczyn takiego zachowania tego jonu. W aneksie zamieszczonym w rozprawie doktorskiej, Autorka przedstawia badania przeprowadzone na zsyntetyzowanym metoksyłanie niklu ($\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2$) w celu porównania i potwierdzenia uzyskanych wyników opisanych w rozprawie.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy jest zaproponowanie mechanizmu katodowej reakcji zachodzącej na powierzchni metalicznego niklu w bezwodnym metanolu oraz określenia wpływu grup metoksyłowych i cząsteczek metanolu na proces formułowania się warstw. Ponadto, Doktorantka stosuje odpowiednie i różnorodne metody badawcze do określenia wybranych właściwości istotnych z punktu widzenia charakterystyki i identyfikacji składu tworzących się warstw na powierzchni metalicznego niklu. Autorka porównuje również wyniki eksperymentalne z dostępnymi danymi literaturowymi oraz dokonuje oceny krytycznej uzyskanych przez siebie wyników. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem oraz prezentuje wyniki poprzednio nieznaną w literaturze naukowej. Stronę edytorską pracy oceniam dobrze, chociaż w pewnych miejscach widać pośpiech przy pisaniu pracy i błędy stylistyczne (np. str. 12 „mają istotny wpływ na„, czy str. 13 w zdaniu „Zastosowanie tego alkoholu w produkcji ogniw paliwowych prowadzi do pozyskania zaawansowanych technologii ochrony środowiska”, jak również str. 25 „W pracy Z.B. Zohu i innych” sugeruje inne prace, a nie współautorów cytowanej pracy). Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się również do wyciągniętych wniosków.

Podjęte przez Panią mgr Magdalenę Bisztygę-Szklarz badania z pogranicza chemii materiałów, elektrochemii i fizykochemii zmierzające do wyjaśnienia udziału metanolu w tworzeniu metoksyłowej warstwy pasywnej na powierzchni metalicznego niklu w bezwodnych i słabo uwodnionych roztworach elektrolitów podstawowych, a także poznaniu mechanizmu oraz kinetyki tego procesu jest bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i też ze względu na wzrost znaczenia niklu w nowych technologiach np. ogniwach paliwowych jako składnik katalizatorów.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag czy pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) W wprowadzeniu pojawia się określenie „jako katody w bateriach-akumulatorach” czy wyrażenia baterie i akumulatory możemy stosować zamiennie, czy ich działanie jest takie same?
- (2) Doktorantka wizualizuje powierzchnie badanych warstw na metalicznym niklu z wykorzystaniem mikroskopii oddziaływań sił atomowych (AFM), ale nigdzie nie podaje w jakim trybie były prowadzone pomiary AFM.
- (3) Autorka przedstawia pomiary impedancyjne i w części opisującej techniki pomiarowe wskazuje, że analizę uzyskanych widm przeprowadziła przy zastosowaniu programu ZSimpWin, z punktu widzenia recenzenta i potencjalnego czytelnika dobrze byłoby przedstawić obwody zastępcze, jakie były wykorzystane do analizy wraz z opisem poszczególnych elementów obwodu zastępczego.
- (4) Str. 38 opis rysunków w tekście nie pokrywa się z zamieszczonymi rysunkami (jest „rysunek 5.1.1.2a – kierunek anodowy, rysunek 5.1.1.2a – kierunek katodowy” powinno być rysunek 5.1.1.2b – kierunek anodowy, rysunek 5.1.1.2c – kierunek katodowy).
- (5) Str. 41 W tekście Autorka mówi o zakresie potencjału od $E_H = -1.2 \text{ V}$ do $E_H = 0.4 \text{ V}$, natomiast rysunek przedstawia zakres od $E_H = -1.0 \text{ V}$ do $E_H = 0.4 \text{ V}$. Czy jest jakiś powód prezentowania wyników w krótszym zakresie potencjału?
- (6) W przypadku badania elektrody niklowej w obecności metoksyłanu sodu Doktorantka wykonuje pomiary na wirującej elektrodzie dyskowej (RDE) i twierdzi, że powstały produkt ulega odprowadzeniu od elektrody, czy w takim razie nie można zastosować wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE) w celu określenia tego produktu i mechanizmu jego powstawania.

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską pozytywnie. Jednocześnie stwierdzam, że praca

Pani mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz w pełni odpowiada warunkom określonym w Art. 13 *Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami. Wnoszę zatem o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Krzysztof Miecznikowski