

RECENZJA

Pracy doktorskiej

PROCES ELEKTROLIZY WODY W UKŁADZIE ALKALICZNYM NA POTRZEBY PRODUKCJI ULTRA-CZYSTEGO
WODORU I TLENU DO ZASTOSOWANIA W OGNIWACH PALIWOWYCH TYPU PEM

(THE PROCESS OF ALKALINE WATER ELECTROLYSIS FOR THE PRODUCTION OF ULTRA-PURE
HYDROGEN AND OXYGEN GASES FOR PEM FUEL CELLS APPLICATIONS)

złożonej przez mgra Mateusza Łubę na Uniwersytecie Warmińsko-Mazurskim w Olsztynie
wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Bogusława Pierożyńskiego

Rozprawa doktorska mgra Mateusza Łuby dotyczy wytwarzania wodoru przez elektrolizę wody. Jest to elementem tzw. Ekonomii Wodorowej, która zmierza do użycia wodoru jako dominującego źródła energii. W przeciwieństwie do paliw kopalnych, wodór może być wytworzony z niewyczerpalnych zasobów wody i z odnawialnych źródeł energii (OZE). Produkt jego spalania (woda) jest obojętny dla środowiska. Obecnie, wodór jest produkowany prawie wyłącznie przez konwersję surowców kopalnych. Wodór elektrolityczny będzie produkowany w dużej skali, gdy odnawialne źródła energii będą lepiej dostępne, wymagania środowiskowe bardziej surowe, a elektrolizery bardziej wydajne. Ten ostatni punkt jest przedmiotem niniejszej Rozprawy. Temat tej pracy jest zgodny z obecnymi trendami opracowania bardziej efektywnych i tańszych źródeł energii, które ostatecznie zastąpiłyby paliwa kopalne, przynajmniej w niektórych dziedzinach życia, jak np. transport.

We Wstępie Doktorant jasno i w sposób zrozumiały przedstawia wodór jako idealne źródło energii, omawia jego przechowywanie i wytwarzanie przez elektrolizę wody. Różne zagadnienia tego tematu zostały opisane w oparciu o obszerne cytowania z literatury przedmiotu. Na tej podstawie sformułowano następujące cele Rozprawy:

„1. Przygotowanie nowatorskich, wysoce katalitycznych i względnie tanich materiałów opartych na piance niklowej na elektrody do katodowego wydzielania wodoru (RWW).

2. Przygotowanie oryginalnych, opłacalnych materiałów opartych na piance niklowej na elektrody do anodowego wydzielania tlenu (RWT).

3. Skonstruowanie nowatorskiego stosu do alkalicznej elektrolizy wody w skali laboratoryjnej.”

W tej pracy elektrody zostały przygotowane z handlowej pianki niklowej. Katody były aktywowane przez osadzenie irydu (dla pojedynczych celek elektrochemicznych) lub palladu (do stosu do alkalicznej elektrolizy wody), podczas gdy anody były modyfikowane przez osadzanie platyny, kobaltu, molibdenu i na drodze cyklicznej voltamperometrii i utleniania potencjostatycznego.

Osadzenie irydu spowodowało znaczący wzrost RWW. Korzystny wpływ osadzania irydu wzrastał ze zwiększaniem czasu spontanicznego (bezprądowego) osadzania lub natężenia prądu elektroosadzania. Wartości impedancji dla RWW zostały zamieszczone w Tabelach, razem z odpowiednimi wartościami odnośnych układów otrzymanymi przez innych autorów. To przedstawienie ukazało szczególnie wysoką aktywności elektrokatalityczną obecnie przygotowanych katod modyfikowanych irydem.

Modyfikowanie anod platyną lub przez utlenianie podczas przemiatania potencjału nie aktywowało RWT, natomiast znacząco korzystne działanie uzyskano w wyniku osadzenia kobaltu, molibdenu lub utleniania potencjostatycznego. Podobnie, jak w przypadku katod, wyniki impedancji pokazano w Tabelach, razem z wybranymi danymi opublikowanymi przez innych autorów i dla innych układów. Podobnie, pokazało to korzystniejsze działanie metod opracowanych w tej pracy.

Poza badaniami nad elektroaktywnością zmodyfikowanych materiałów, zaprojektowano i skonstruowano laboratoryjny elektrolizer o wysokiej mocy, osiągający około 500 W. Stos złożony był z dziewięciu pojedynczych cel elektrochemicznych; dla prądu ok. 20 A, osiągał napięcie stosu ok. 20 V. Skonstruowany elektrolizer ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ może stanowić zarys projektu dla małych wydajnych elektrolizerów, jakie są potrzebne np. na stacjach paliwowych do lokalnego wytwarzania wodoru dla pojazdów napędzanych wodorem. Długotrwałe testy pokazały wysoką trwałość skonstruowanych elektrolizerów i wysoką wydajność niemodyfikowanych elektrod z pianki niklowej, porównywalną z katodami aktywowanymi palladem. Sugeruje to, że elektrody oparte na piance niklowej są długo działającymi elektrodami, wystarczająco wydajnymi nawet bez aktywowania metalami szlachetnymi.

Niniejsza rozprawa jest napisana dobrym językiem i stylem, i jest odpowiednio zwięzła. Prezentuje cenne wyniki o istotnym znaczeniu dla badań i zastosowań.

Oprócz pozytywnych aspektów, zawiera jednak niedociągnięcia, które według mojej oceny są następujące.

1. Kandydat pisze w kilku miejscach o „innovacyjnej... oryginalnej” obróbce zastosowanej do elektrod. Słowa „innovacyjny... oryginalny” uważam za niewłaściwe, ponieważ pianka niklowa i inne katalizatory są powszechnie stosowane również przez innych autorów.

2. Na str. 26 napisano: „prace Liu et al. [65] oraz Gao et al. [66] dostarczają interesujących wyników RWW na analogicznych materiałach, a mianowicie: kompozytach z pianki niklowej modyfikowanej $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{Ni}_3\text{S}_2$ - i Ni-Se-Cu ”. Zwracam uwagę, że w przeciwieństwie do pianki niklowej stosowanej w tej pracy, powyższe materiały zawierają S, Co, Se i Cu, zatem nie mogą być nazwane analogicznymi.

3. W tej rozprawie, wyniki przedstawiane są przeważnie w Tabelach w postaci wielocyfrowych liczb, które mogą być dokładne, ale trudne do porównania. Forma graficzna pomogłaby zrozumieć znaczenie tych liczb i ich relacje.

4. Autor uznaje, że półokręgi są nachylone, zatem element pojemnościowy powinien być opisany jako element stałofazowy CPE, a nie pojemność C, jak nazwano w rozprawie. Wnioskuje się to z jednostek w Tabelach, ale dlaczego wykładnik przy s jest w tej pracy zapisywany na różne sposoby?

5. Strona 31, Publikacja II: Drugi półokrąg przy niskich częstotliwościach został przypisany adsorpcji. Jest to poprawne, jednak również przenoszenie masy może dawać podobne półokręgi (Andrzej Lasia „Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications”). Mam nadzieję, że łatwiej byłoby to sprawdzić, np. za pomocą elektrody dyskowej.

6. Dane na Fig. 14 (str. 50) pokazują, że efekt katalityczny palladu nie był znaczący: po 168 godzinach, to samo napięcie stosu uzyskano przy prądzie 21,0 A i 23,6 A, odpowiednio dla katod bez Pd i aktywowanych palladem. W tej pracy pokazano, że aktywowanie katod irydem było bardzo efektywne, zatem dlaczego nie zostało to zastosowane w laboratoryjnym stosie?

Powyższe uwagi nie umniejszają wartości tej rozprawy. Przeprowadzono szerokie badania i prace konstrukcyjne, dostarczając nowych wyników o istotnej wartości do lepszego zrozumienia procesu elektrolizy i skonstruowania bardziej wydajnych elektrolizerów do elektrolizy wody. Rozprawa oparta jest na czterech publikacjach w uznanych czasopismach międzynarodowych o dobrym współczynniku oddziaływania (Impact Factor).

Niniejszym stwierdzam, że przedstawiona przez mgra Mateusza Łubę rozprawa spełnia wymagania na stopień doktora filozofii w zakresie Inżynierii i Technologii, w związku z czym rekomenduję ją do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

J. Flis - Karbulek