



UNIWERSYTET ROLNICZY
im. Hugona Kollątaja w Krakowie

Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki

Kraków, 25.04.2025

Dr hab. inż. Hubert Latała, prof. URK

Uniwersytet Rolniczy im. Hugona. Kollątaja w Krakowie
Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki
Katedra Inżynierii Bioprocessów, Energetyki i Automatykacji,
ul. Balicka 116B; 30-149 Kraków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Kuczyńskiego pt. *”Optymalizacja efektywności reakcji wydzielania tlenu w procesie alkalicznej elektrolizy wody w oparciu o innowacyjne materiały anodowe”* zrealizowanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Bogusława Pierożyńskiego, promotor pomocniczy dr inż. Tomasz Mikołajczyk.

1. Podstawa opracowania recenzji

Recenzję przedłożonej rozprawy doktorskiej wykonano zgodnie z prośbą Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie prof. dr hab. inż. Marcina Dębowskiego z dnia 17 Marca 2025 r.

2. Przedmiot recenzji

Recenzowana dysertacja składa się z opracowania zawierającego osiem rozdziałów (53 stron) i czterech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach ściśle związanych z problematyką przedmiotu. Praca doktorska stanowi integralną całość z opublikowanymi artykułami. Doktorant jako współautor tych publikacji zamieścił oświadczenia pozostałych autorów wskazujące jednoznacznie na wyodrębniony jego wkład w powstanie tych dzieł. Współautorzy wyrazili również zgodę na wykorzystanie treści artykułów w pracy doktorskiej. W dysertacji Autor zawarł również swój dorobek naukowy wraz dalszymi planami rozwoju.

2. Tematyka rozprawy

Autor w swojej pracy doktorskiej skoncentrował się nad zagadnieniami dotyczącymi zwiększenia wydajności procesu elektrolizy wody, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji wydzielania tlenu (OER: oxygen evolution reaction). Reakcja OER podczas elektrolizy wody jest kluczowa dla efektywności całego procesu, ze względu na jej wolniejszy przebieg w porównaniu do reakcji wydzielania wodoru (HER – Hydrogen Evolution Reaction). Stanowi czynnik limitujący efekt elektrolizy. Wynika to z faktu, że wytworzenie jednej cząsteczki tlenu wymaga dwa razy więcej elektronów niż produkcja jednej cząsteczki wodoru. W efekcie reakcja OER wymaga dużego nakładu energii i wpływa znacząco na koszty produkcji wodoru. Relacje skalowania energii adsorpcji między pośrednimi reakcjami nakładają



duży wewnętrzny nadpotencjał oraz powolną kinetykę reakcji na katalizatorach OER. Opracowanie zaawansowanych elektrokatalizatorów o wysokiej aktywności i stabilności opartych na materiałach z metali nieszlachetnych stanowi wciąż wielkie wyzwanie. Wydzielanie tlenu w procesie elektrolizy wody stanowi więc doskonały obszar badawczy do poszukiwań optymalnych rozwiązań. Reakcja wydzielania tlenu (OER) jest przedmiotem wielu badań nad materiałami, które umożliwiłyby opracowanie wydajnych i trwałych systemów anodowych. Poszukiwania te dotyczą również niskich cen produkcji oraz wysokiej trwałości podczas długotrwałej pracy.

Szczególnie istotna jest technologia alkalicznej elektrolizy wody (AWE: Alkaline Water Electrolysis), która w przeciwieństwie do elektrolizerów z membraną protonową typu PEM (PEM: proton-exchange membrane), nie wymaga użycia kosztownych metali szlachetnych, takich jak platyna, iryd czy pallad. W dążeniu do zmniejszenia kosztów związanych z produkcją elektrolizerów, a tym samym produkcją wodoru celowe jest stosowanie elektrolizy wody w środowisku zasadowym.

Reakcję anodowego wydzielania tlenu w środowisku alkalicznym można przedstawić za pomocą dwóch mechanizmów. Pierwszy z nich Adsorbate Evolution Mechanism (AEM) opisuje powstawanie cząsteczki tlenu poprzez adsorpcję jonów hydroksylowych na miejscach aktywnych. Drugi mechanizm Lattice Oxygen Mediated mechanism (LOM) wykorzystuje miejsca aktywne z wbudowanym w sieć krystaliczną tlenem.

Przebieg procesu wydzielania tlenu jest zależny od wielu czynników, m.in. od przyłożonego napięcia, temperatury, czy budowy katalizatora. Dotyczy to również udziału atomów tlenu, jak i metalu, a także atomów tlenu wbudowanego w sieć krystaliczną. Przy długotrwałym działaniu wydzielającego się tlenu na elektrodę możliwe jest pojawienie się miejsc aktywnych z wbudowanym tlenem w sieć krystaliczną anody. Może to doprowadzić do sytuacji, w której mechanizm wydzielania tlenu zmieni się z AEM na LOM. Schemat ten Autor przedstawił na Rysunku 1 strona 12 pracy doktorskiej. Powstawanie cząsteczek tlenu w miejscach aktywnych z wbudowanym w sieć krystaliczną tlenem wymaga jednak dużej energii aktywacji. Nie mniej obecnie wykorzystuje się ten proces przy zastosowaniu metali grup przejściowych. Prowadzone w ostatnich latach eksperymenty koncentrowały się między innymi na stosowaniu niklu i jego pochodnych do wytwarzania elektrod w przemyśle produkującym wodór. Należy tu również podkreślić dobre właściwości antykorozyjne niklu w środowisku alkalicznym. Stosowanie nowo opracowanych elektrod, z wykluczeniem metali szlachetnych, wymaga odpowiednich parametrów. Elektrody te muszą się charakteryzować między innymi dużymi i wysoce aktywnymi powierzchniami (HASA – highly active surface areas). Do tego celu stosuje różne materiały typu pianki, włókna, nanodruły lub nanostożki. Takie materiały bazowe modyfikuje się śladową ilością metalu przejściowego.

Doktorant, bazując na dotychczasowej wiedzy w literaturze przedmiotu, podjął próbę opracowania elektrokatalitycznych materiałów do przygotowania innowacyjnych anod, które mają zwiększyć wydajność alkaicznego procesu elektrolizy wody. Swoje laboratoryjne analizy oparł na kompleksowych badaniach nad kinetyką anodowego procesu wydzielania tlenu (OER). Eksperymenty zostały przeprowadzone z użyciem zmodyfikowanych materiałów bazowych, takich jak pianka niklowa, włókno węglowe oraz grafit. Materiały te zmodyfikowano nanostrukturalnie przy użyciu metali, takich jak kobalt, molibden, nikiel i żelazo. Powyższe działania miały na celu zwiększyć powierzchnię aktywną (HASA) i poprawić właściwości katalityczne materiałów bazowych.



Autor w przeprowadzonych badaniach wykazał, że wprowadzenie odpowiednich modyfikacji materiałowych obniża nadpotencjał reakcji OER materiału bazowego. Przyczynia się to do zmniejszenia zużycia energii elektrycznej w procesie elektrolizy i poprawia efektywność procesu. Problematyka, którą w swojej pracy przedstawił Doktorant znakomicie wpisuje się w priorytety badawcze i trendy w poszukiwaniu wydajniejszych katalizatorów, gdyż jednym z najważniejszych celów nowoczesnej elektrokatalizy jest całkowite zastąpienie metali szlachetnych tanimi i aktywnymi materiałami katalitycznymi.

3. Ocena formalna

Rozprawa doktorska koncentruje się nad opracowaniem innowacyjnych elektrod, których celem jest zwiększenie wydajności alkaicznego procesu elektrolizy wody przy jednoczesnej eliminacji metali z grupy platynowców. Do badań zostały użyte roztwory następujących elektrolitów: 0,1 i 1,0 M roztwory NaOH, 0,5 M roztwór H_2SO_4 oraz 8,0 M roztwór KOH. Na elektrody zastosowano 5 rodzajów bazowych materiałów:

1. piankę niklową (Ni foam),
2. włókno węglowe pokryte niklem (NiCCF: nickel-coated carbon fibre),
3. włókno węglowe (CF),
4. grafit ekspandowany (GE),
5. grafit prasowany (GP).

Wszystkie badania elektrochemiczne przeprowadzono w trójkomorowej elektrochemicznej celi pomiarowej wykonanej ze szkła boro-krzemowego typu Pyrex. W układzie pomiarowym użyto 3 elektrod:

- elektrody pracującej - materiał bazowy/zmodyfikowany materiał bazowy,
- przeciwelektrody - wykonanej z drutu platynowego o średnicy 1,0 mm,
- elektrody referencyjnej w postaci odwracalnej elektrody wodorowej wykonanej z drutu paladowego o średnicy 1,0 mm.

Do elektrochemicznych pomiarów w prowadzonych eksperymentach zastosowano: spektroskopię impedancyjną, krzywe polaryzacji Tafela, woltamperometrię cykliczną, skaningową mikroskopię elektronową, spektroskopię dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, mikroskopię sił atomowych oraz dyfrakcję rentgenowską.

Dysertacja została oparta na czterech opublikowanych artykułach. Pierwszy z nich dotyczył oceny aktywność reakcji elektrochemicznego wydzielania tlenu (OER) na anodach otrzymanych z pianki Ni i modyfikowanej Co lub Mo. Eksperyment przeprowadzono w 0,1 M roztworze NaOH w temperaturze pokojowej. Drugi artykuł opisuje badania elektrochemiczne nad reakcjami wydzielania wodoru i tlenu (HER i OER), wykonane na dostępnych na rynku włóknach węglowych i włóknach węglowych pokrytych niklem, modyfikowanych przy użyciu nanocząstek stopu NiFe w 0,1 M roztworze NaOH. W trzeciej publikacji Autor zbadał wpływ modyfikacji stopu NiFe elektrod z grafitu ekspandowanego i grafitu prasowanego na postęp w dziedzinie elektrokatalizy, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań w elektrolizerach wody alkalicznej. Czwarty artykuł zawiera informacje o wpływie przedłużonej elektrolizy na wydajność elektrochemiczną i charakterystykę powierzchniową sprasowanych elektrod grafitowych modyfikowanych przy użyciu nanocząstek stopu NiFe.



Ochrona środowiska, polityka energetyczna, zrównoważona gospodarka energetyczna, magazynowanie energii - to obszary poszukiwań nieinwazyjnej i taniej energii. Przedstawiona dysertacja we wszystkich jej aspektach przybliża w sposób naukowy i praktyczny kierunki dalszych badań sprzyjających wykorzystaniu wodoru jako paliwa. Wyniki tych badań stanowią dobrą przesłankę do ich komercjalizacji.

Podjęta przez Doktoranta tematyka opracowania innowacyjnych anod, które zwiększą wydajność alkalicznego procesu elektrolizy wody, eliminując jednocześnie potrzebę stosowania drogich metali z grupy platynowców, ma ogromne znaczenie praktyczne i znakomicie wpisuje się w dyscyplinę inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

3. Merytoryczna ocena pracy

Dysertacja składa się z opracowania zawierającego osiem rozdziałów (53 strony) i czterech artykułów opublikowanych w recenzowanych czasopismach ściśle związanych z problematyką przedmiotu. Praca doktorska stanowi integralną całość z opublikowanymi artykułami.

Dwa pierwsze rozdziały rozprawy (1 i 2) zawierają zwięzłe streszczenia pracy w języku polskim i angielskim wraz ze słowami kluczowymi. Streszczenie jednoznacznie opisuje zakres prac, stosowane metody eksperymentów oraz analiz danych. Rozdział *Wstęp* (3) zawiera trzy podrozdziały przybliżające zagadnienia związane ze znaczeniem technologii alkalicznej elektrolizy wody dla światowej energetyki wraz z opisem mechanizmów wydzielania wodoru i tlenu. Szersza informacja na ten temat, odnosząca się do literatury światowej, zawarta jest w czterech opublikowanych artykułach.

Rozdział *Cel pracy* (4) dysertacji zawiera podjęcie przez Doktoranta: – tu cytat z dysertacji: „*W obliczu kryzysu energetycznego i rosnącego zapotrzebowania na zeroemisyjne systemy produkcji energii, wzrasta znacząco zainteresowanie wykorzystaniem wodoru jako paliwa w tych systemach. Z tego powodu podjęto próbę opracowania innowacyjnych anod, które zwiększą wydajność alkalicznego procesu elektrolizy wody, eliminując jednocześnie potrzebę stosowania drogich metali z grupy platynowców*”. Realizacja tego celu obejmuje – tu cytat z dysertacji:

„*Opracowanie innowacyjnych materiałów o właściwościach katalitycznych, o stosunkowo niskim koszcie produkcji z zastosowaniem jako anody w procesie elektrolizy wody (publikacje I, II, III)* .

Skonstruowanie i przetestowanie laboratoryjnego systemu alkalicznego elektrolizera wody (publikacja IV), bazującego na wyselekcjonowanych układach elektrodowych”.

Doktorant sformułował cel pracy oparty na treściach zawartych w recenzowanych i opublikowanych czterech artykułach. Natomiast zabrakło jasno określonego problemu naukowego. Autor na początku rozdziału szóstego (*Wyniki i dyskusja*) stwierdza, że: „*Niniejsza rozprawa doktorska opiera się na 4 artykułach naukowych. Publikacje I, II i III prezentują wyniki badań dotyczących elektrod wykonanych z innowacyjnych materiałów katalitycznych, zastosowanych w procesie alkalicznej elektrolizy wody, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji wydzielania tlenu (OER). Artykuł IV zawiera wyniki badań długoterminowych dla wybranego katalizatora reakcji OER*”. Dalej jednak z powyższych stwierdzeń trudno jest jednoznacznie określić czy problem naukowy



dotyczy zwiększenia wydajności alkalicznego procesu elektrolizy wody, czy opracowania innowacyjnych anod. W zasadzie Doktorant połączył te dwa zagadnienia.

Koncentrując się na celach szczegółowych obejmujących opracowanie innowacyjnych materiałów na anody i skonstruowanie oraz przetestowanie laboratoryjnego systemu alkalicznego elektrolizera wody Autor wywiązał się poprawnie z zadania jakie sobie postawił. Szczegóły zostały zaprezentowane w opublikowanych artykułach tworzących logiczną całość.

W pierwszej publikacji – *Enhancing the Effectiveness of Oxygen Evolution Reaction by Electrodeposition of Transition Metal Nanoparticles on Nickel Foam Material* – pokazuje realną możliwość zwiększenia aktywności katalitycznej materiału piankowego bazowego Ni z elektrochemicznie osadzonymi niewielkimi ilościami metali przejściowych w postaci osadów nanocząstek kobaltu (~1% wag.) i molibdenu (~0,28% wag.).

Druga publikacja – *Alkaline Water Splitting by Ni-Fe Nanoparticles Deposited on Carbon Fibre and Nickel-Coated Carbon Fibre Substrates* – dotyczy badań elektrochemicznych nad reakcjami wydzielania wodoru i tlenu (HER i OER), na włóknach węglowych i włóknach węglowych pokrytych niklem, modyfikowanych przy użyciu nanocząstek stopu NiFe. Zastosowanie tego stopu poprawia skuteczność wydajności elektrochemicznej elektrod CF i NiCCF w zastosowaniach elektrolizy wody alkalicznej.

W trzeciej publikacji – *Optimizing NiFe-Modified Graphite for Enhanced Catalytic Performance in Alkaline Water Electrolysis: Influence of Substrate Geometry and Catalyst Loading* – zostały zawarte szczegółowe badania elektrod grafitowych modyfikowanych NiFe z porównaniem wpływu podłoża z grafitu prasowanego i ekspandowanego na wydajność katalityczną. Modyfikacje NiFe elektrod grafitowych wykazują dobre wyniki, nadal jednak niektóre parametry wymagają optymalizacji katalitycznej.

An Impact of Prolonged Electrolysis on the Electrochemical Performance and Surface Characteristics of NiFe-Modified Graphite Electrodes for Alkaline Water Electrolysis – to czwarta publikacja, w której Autor przeanalizował wpływ przedłużonej elektrolizy na wydajność elektrochemiczną i charakterystykę powierzchniową elektrod grafitowych. Przedłużona elektroliza wody alkalicznej wywołuje znaczne zmiany strukturalne w elektrodach modyfikowanych NiFe, przyczyniając się zarówno do redystrybucji materiału, jak i modyfikacji ich powierzchni.

Rozdział 5 – *Materiały i metody* – zawiera dwa podpunkty. Pierwszy z nich opisuje techniki pomiarowe stosowane w pracy doktorskiej:

- elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) określającą szybkości i mechanizmy różnych procesów elektrodowych zachodzących na granicy faz elektroda-elektrolit;
- quasi-stacjonarne wykresy polaryzacji Tafela - powszechnie stosowana technika do wyznaczania kinetyki i innych cech różnych procesów elektrochemicznych, katodowe/anodowe nachylenia Tafela jako parametr krytyczny dla uzyskania wnikliwych informacji na temat mechanizmów HER/OER i skuteczności materiałów elektrodowych;
- cykliczną voltametrię wykorzystywaną do dostarczania informacji o procesach redukcji i utleniania zachodzących na powierzchni elektrody pracującej, a dodatkowo pozwala na wyznaczenie aktywnie czynnej powierzchni elektrody, co jest kluczowe w badaniach nad katalizatorami i materiałami elektrodowymi;



- skaningową mikroskopię elektronową (SEM) – wszechstronna, nieinwazyjna technika spektroskopii instrumentalnej oraz spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii promieniowania jako nieinwazyjna metoda spektroskopii analitycznej (zwykle w połączeniu z SEM) stosowana do identyfikacji i ilościowego oznaczania składu pierwiastkowego próbek;
- mikroskopię sił atomowych – zaawansowana technika obrazowania powierzchni, wykorzystywaną do badania topografii i właściwości fizycznych materiałów na poziomie atomowym.
- dyfrakcję rentgenowską – fundamentalną technikę spektroskopową stosowaną do analizy struktury krystalicznej materiałów.

Drugi podrozdział – *Roztwory, materiały i ich modyfikacja* – zawiera opis trzech roztworów elektrolitów, pięciu rodzajów bazowych materiałów elektrodowych oraz procedury pokrywania materiałów bazowych wybranymi katalizatorami (Tabela 1 na stronie 18 i 19 dysertacji). Pomiarów elektrochemicznych wykonano w trójkomorowej celi elektrochemicznej wykonanej ze szkła borokrzemowego typu Pyrex. Układ pomiarowy składał się z trzech elektrod: elektrody pracującej, przeciwelektrody i elektrody referencyjnej.

Przedstawione materiały i metody w rozdziale piątym jak i w cyklu oryginalnych artykułów naukowych w pełni stanowią podstawę do realizacji dysertacji. Również w jednoznaczny sposób umożliwiły Autorowi wykonanie oceny jakości przeprowadzonych eksperymentów. Potwierdzeniem tego są również publikacje w recenzowanych czasopismach naukowych.

Autor dysertacji, w rozdziale 6 - *Wyniki i dyskusja*, skoncentrował się nad reakcją anodowego wydzielania tlenu. Reakcja ta wymaga znacznego nadpotencjału czyli dużych potrzeb energetycznych. Skutkuje to słabą efektywnością procesu elektrolizy. W rozdziale tym Doktorant zawarł nie tylko uzupełniające wyniki swoich badań, ale również odniósł się do osiągnięć innych autorów porównując swoje parametry z cytowaną literaturą. Świadczy to dobitnie o dojrzałości Autora i Jego krytycznym podejściu do swoich eksperymentów. Efektywność wydzielania wodoru (HER) oraz wydzielania tlenu (OER) to zachodzące równolegle procesy podczas elektrolizy. Autor zastosował zmodyfikowane przez siebie, a zarazem innowacyjne, aktywne elektrokatalitycznie i stosunkowo niedrogie materiały elektrodowe do wykorzystania ich w laboratoryjnym układzie elektrolizera wody alkalicznej.

Podrozdział 6.1. – *Reakcja wydzielania tlenu* – zawiera najważniejsze informacje zamieszczone w kolejnych publikowanych pracach (I - III), gdzie Autor pokazał wyniki swoich badań.

W pierwszej publikacji (I) elektrochemicznie modyfikowane materiały piankowe Ni nanocząstkami kobaltu (ok. 50 nm) i molibdenu (ok. 510 nm), zostały ocenione jako potencjalne anody dla reakcji anodowego wydzielania tlenu w środowisku alkalicznym 0,1 M NaOH. Ocena ta dotyczyła struktury i jakości elektroosadzonego Co i Mo na powierzchni pianki niklowej za pomocą połączonej metodologii skaningowej mikroskopii elektronowej i spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. Wyniki porównania wartości parametrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV oraz rezystancji przeniesienia ładunku przy wybranych nadpotencjałach dla materiałów opisanych w publikacji I z danymi literaturowymi przedstawione zostały w Tabeli 2 na stronie 22 dysertacji. Zastosowane techniki pomiarowe wskazują na znaczącą poprawę właściwości katalitycznych tych materiałów w aspekcie reakcji wydzielania tlenu.



Kolejna publikacja (II) dotyczyła badań włókna węglowego i jego katalitycznie zmodyfikowanych wersji jako materiału na anody w procesie OER. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów Autor stwierdził, że polepszenie właściwości katalitycznych nie do końca zależy od powierzchni elektrod. Nadmierne rozbudowanie powierzchni nie przekłada się na zwiększenie reaktywności elektrod ze względu na rozbudowane struktury przestrzenne ograniczające desorpcję pęcherzyków O_2 , co blokuje miejsca aktywne na elektrodach. Wyniki te Doktorant pokazał na impedancyjnym wykresie Nyquist'a reakcji anodowego wydzielania tlenu w warunkach temperatury pokojowej w przeliczeniu na powierzchnię całkowitą (Rysunek 2. Strona 24 dysertacji). Badania wykonano na elektrodach z włókna węglowego (CF), włókna węglowego z powłoką niklową (NiCFF), włókna węglowego pokrytego stopem NiFe (NiFe/CF) oraz włókna węglowego z powłoką niklową zmodyfikowanego stopem NiFe (NiFe/NiCCF). Ponadto te materiały wykonane z włókna węglowego i jego katalitycznie zmodyfikowanych wersji charakteryzowały się podobnymi właściwościami katalitycznymi w reakcji OER co materiały z publikacji I. Potwierdzenie tego można znaleźć w cytowanej przez Autora literaturze jak również w danych w Tabeli 3 na stronie 25 dysertacji. W tej tabeli Doktorant porównał wartości parametrów gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV, anodowego współczynnika Tafela oraz nadpotencjału dla gęstości prądu 10 mA cm^{-2} .

Na podstawie doświadczeń i wyników badań opublikowanych w artykułach naukowych (publikacje I i II) Autor postanowił zmodyfikować materiał elektrod stosując mniej rozbudowaną powierzchnię czynną przy jednoczesnym zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej (publikacja III). Należy tu zwrócić uwagę na wytrzymałość mechaniczną, która jest szczególnie istotna w zastosowaniach przemysłowych. Do badań zastosowano dwa rodzaje grafitu - ekspandowany oraz prasowany. Różniły się one stopniem rozbudowania powierzchni, gęstością upakowania, twardością, liczbą miejsc aktywnych i budową krystaliczną.

Analiza tych rodzajów grafitu przy użyciu mikroskopii sił atomowych i skaningowej mikroskopii elektronowej wykazała, że grafit ekspandowany (GE) i prasowany (GP) miały odpowiednio o 2,8% i 20,9% większą powierzchnię w porównaniu z powierzchnią geometryczną. Dodatkowo wyznaczono powierzchnię elektrochemicznie czynną na podstawie parametru C_{dl} - pojemność podwójnej warstwy elektrycznej (Tabela 4 na stronie 27 dysertacji). W tym przypadku to grafit ekspandowany charakteryzuje się większą liczbą miejsc aktywnych.

Autor analizował ilość osadzanego katalizatora NiFe (cztery warianty 0,5; 2,5; 5 i $7,5 \text{ mg cm}^{-2}$), który był kontrolowany przez zmianę czasu depozycji zachowując te same parametry fizykochemiczne roztworu (dane zamieszczone w Tabeli 1 strona 18 dysertacji). Wzrost ilości depozytu spowodował zwiększenie powierzchni elektrod wynikające z pojawienia się nowych struktur. Redukcję powierzchni zaobserwowano jedynie dla najdłuższego czasu depozycji z użyciem grafitu prasowanego. Efekt ten Doktorant tłumaczy przypuszczeniem, że związane to jest z aglomeracją osadzonych cząstek katalizatora. Świadczą o tym dane zawarte w Tabeli 5 i obrazy (Rysunek 4) uzyskane z pomocą mikroskopii sił atomowych. Co ciekawe dalsze zwiększanie zawartości katalizatora NiFe nie prowadziło do znaczącej poprawy wydajności procesu OER. Tu Autor podaje możliwe przyczyny.

Dalsza wnikliwa analiza wyników badań wykonana zgodnie z przyjętą metodyką umożliwiła otrzymanie przez Doktoranta wielu cennych informacji, które zostały w sposób syntetyczny przedstawione w tabelach 6 i 7 oraz na rysunkach 5, 6 i 7.



W tabelach (6 i 7) Autor zawarł między innymi wartości parametrów takich jak: gęstości prądu dla nadpotencjału 300 mV, anodowego współczynnika Tafela (b_a) oraz nadpotencjału dla gęstości prądu 10 mA cm^{-2} . Porównał je następnie z danymi literaturowymi, w zależności od stężenia elektrolitu i koncentracji katalizatora. Świadczy to krytycznym podejściu do zrealizowanych przez Doktoranta eksperymentach. Dodatkowym atutem jest zestawienie cech materiałów anodowych przygotowanych i przebadanych w publikacjach I, II i III zawartych w tabeli 7 na stronie 37 dysertacji.

Na rysunkach (5, 6 i 7) Doktorant przedstawił swoje wyniki dla niemodyfikowanych oraz modyfikowanych NiFe elektrod grafitowych dla grafitu ekspandowanego i prasowanego. Analiza widma dyfrakcji rentgenowskiej, krzywych polaryzacji anodowej Tafela oraz krzywych woltamperometrii liniowej wskazuje, że grafit prasowany z zawartością NiFe $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ jest korzystny dla procesu elektrolizy. Wybór ten zaproponowany został przez Autora ze względu na najistotniejsze cechy, takie jak: wytrzymałość mechaniczna, właściwości katalityczne i ilości użytego katalizatora – tu istotne są aspekty ekologiczne i ekonomiczne. Zdaniem Doktoranta elektrody z grafitu ekspandowanego i prasowanego zmodyfikowane NiFe mają wysoki potencjał do zastosowania przemysłowego.

Podrozdział 6.2. – *Długotrwałe testy stabilności stosu alkalicznego elektrolizera wody* – zawiera opis systemu alkalicznego elektrolizera wody (AWE) o mocy nominalnej wynoszącej około 210 W. Został on wykorzystany, przez Doktoranta do prowadzenia procesu alkalicznej elektrolizy wody przez 14 dni w trybie ciągłym. Eksperyment wykonano w temperaturze 333 K używając jako elektrolitu 8 M roztworu KOH. Stos elektrolizera zasilano napięciem stałym o wartości 10 V.

Do testów stosu alkaicznego Autor wybrał materiał wyłoniony na podstawie wykonanych eksperymentów i wyników opublikowanych w publikacjach I, II i III. Przeprowadził analizę fraktalną przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej depozytów NiFe na anodzie, jak i na katodzie. Na jej podstawie zdiagnozował rozmiar pojedynczych ziaren i skupisk znacząco różniący się pomiędzy katodą, a anodą. W procesie elektrolizy zachodzą złożone procesy redystrybucji materiału. Zdaniem Autora jest to prawdopodobnie spowodowane tzw. procesem „wyżarzania elektrochemicznego”, a nie rekryształizacją wywołaną efektami termicznymi (stosunkowo niska temperatura 333 K). Dodatkowo proces ten umożliwia „naprawianie” defektów i reorganizację atomów w bardziej stabilne układy – co Doktorant poparł odpowiednimi źródłami literaturowymi.

Autor zastosował również analizę stereometryczną w celu ilościowego określenia wskaźników kształtu, takich jak: kolistość, okrągłość, zwartość oraz średnica Fereta (Tabeli 8.). Nie bez znaczenia była również wykonana analiza z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego dostarczając dalszych informacji na temat składu pierwiastkowego elektrod potwierdzając obecność NiFe na ich powierzchni przed, jak i po procesie. Wyniki tej analizy zamieszczono na Rysunku 11 i Tabeli 9 dysertacji. Doktorant wykonał analizę krystalograficzną metodą Williamsona-Halla wykazując istotne różnice pomiędzy materiałami katody i anody. Różnice dotyczyły rozmiarów krystalitów NiFe, co wskazuje na różne odpowiedzi mechaniczne anody i katody na proces elektrolizy. Podsumowując, Autor stwierdza przydatność grafitu jako materiału bazowego do budowy elektrod używanych w elektrolizerze alkalicznym.

Przeprowadzone kompleksowo i wnikliwie eksperymenty z udziałem laboratoryjnego elektrolizera wody alkalicznej pokazują dobry i mocno osadzony w realiach warsztat badawczy Doktoranta. Autor stwierdza nie tylko suche fakty, ale wyjaśnia mechanizm zachodzących zjawisk z uwzględnieniem ich ograniczeń.



Autor poprawnie przeprowadził wnioskowanie podsumowujące efekt swojej pracy. Podane parametry i zakresy ich wartości umożliwiły Doktorantowi na przeprowadzenie wnikliwej dyskusji tych osiągnięć z danymi literatury przedmiotu. Warte podkreślenia jest również wskazanie dalszych kierunków prac laboratoryjnych związanych z elektrochemią stosowaną koncentrującą się na elektrolizie wody. Autor planuje wykorzystanie innowacyjnych materiałów węglowych oraz nowych kombinacji nanocząsteczek katalitycznych w procesach wydzielania wodoru i tlenu. Swoje zainteresowania pragnie rozwijać w kierunku oceny właściwości materiałów katalitycznych na poziomie atomowym oraz ich wpływu na efektywność procesów elektrochemicznych.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską ze względu na oryginalny charakter, walory poznawcze i wartość użyteczną oceniam bardzo pozytywnie. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Mateusza Kuczyńskiego pt. *”Optymalizacja efektywności reakcji wydzielania tlenu w procesie alkalicznej elektrolizy wody w oparciu o innowacyjne materiały anodowe”* rozwiązuje problem naukowy i mieści się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w Dyscyplinie Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka. Logiczna i spójna całość rozważań oraz prezentacja ich wyników pozwala stwierdzić, że rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim wynikającym z ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1668) w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu naukowego. Fakt ten upoważnia mnie do zgłoszenia wniosku do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie o wszczęcie dalszej procedury w przewodzie doktorskim oraz dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

W przypadku pozytywnej decyzji Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie o przyjęciu publicznej obrony i nadaniu stopnia doktora dla pana mgr Mateusza Kuczyńskiego wnioskuję o wyróżnienie jego pracy.

Dr hab. inż. Hubert Latała, prof. URK