

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Mateusza Kuczyńskiego pt. „Optymalizacja efektywności reakcji wydzielania tlenu w procesie alkalicznej elektrolizy wody w oparciu o innowacyjne materiały anodowe”

Podstawą niniejszej recenzji było zlecenie przewodniczącego Rady Dyscypliny Inżynieria Środowiska, Górnictwo i Energetyka z Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Promotorem pracy jest prof. dr hab. inż. Bogusław Pierożyński.

Charakterystyka rozprawy

Rozprawa doktorska Mateusza Kuczyńskiego skupia się na optymalizacji efektywności reakcji wydzielania tlenu (OER) w procesie alkalicznej elektrolizy wody, ze szczególnym uwzględnieniem opracowania innowacyjnych materiałów anodowych. Praca ta wnosi wkład w dziedzinę technologii wodorowych i zrównoważonej energetyki, w kontekście poszukiwania efektywnych i ekonomicznie opłacalnych rozwiązań umożliwiających produkcję zielonego wodoru bez użycia metali szlachetnych.

Rozprawa została podzielona na cztery główne obszary badawcze, obejmujące: (i) elektrochemiczną charakterystykę elektrod wykonanych z pianki niklowej zmodyfikowanej metalami przejściowymi (Co, Mo), (ii) badania włókien węglowych i powlekanych niklem włókien jako nośników dla stopów NiFe, (iii) optymalizację osadzania katalizatora na grafitach ekspandowanych i prasowanych, oraz (iv) długoterminowe testy pracy laboratoryjnego stosu elektrolizera opartego na wybranym układzie materiałowym.

Kluczowym elementem pracy jest analiza aktywności katalitycznej, oporności przeniesienia ładunku oraz stabilności elektrod w warunkach typowych dla alkalicznej elektrolizy wody. Autor przeprowadził szereg eksperymentów elektrochemicznych i fizykochemicznych (EIS, CV, SEM, AFM, XRD), które pozwoliły na identyfikację istotnych parametrów wpływających na efektywność reakcji OER oraz ocenę wpływu struktury i składu materiałów na ich właściwości elektrokatalityczne. Wyniki tych badań stanowią wkład w rozwój alternatywnych materiałów anodowych, które mogą znaleźć zastosowanie w przyszłych systemach produkcji wodoru.

Dodatkowo, praca Kuczyńskiego charakteryzuje się wysokim stopniem interdyscyplinarności, łącząc zagadnienia z zakresu elektrochemii, inżynierii materiałowej i technologii energetycznych. Badania te mają znaczenie nie tylko teoretyczne, ale i

**Warsaw University
of Technology**

prof. Jarosław Milewski
Institute of Heat Engineering
jaroslaw.milewski@pw.edu.pl
21/25 Nowowiejska Street
00-665 Warsaw
Poland

praktyczne, otwierając nowe perspektywy dla redukcji kosztów produkcji wodoru oraz eliminacji konieczności stosowania metali szlachetnych w przemysłowych układach elektrolitycznych.

Podsumowując, rozprawa doktorska Mateusza Kuczyńskiego stanowi wkład w rozwój technologii związanych z zieloną energią i produkcją wodoru. Autor wykazał się umiejętnością prowadzenia kompleksowych badań doświadczalnych, które wzbogacają wiedzę o elektrokatalizie i wspierają postęp w kierunku dekarbonizacji gospodarki energetycznej.

Główne osiągnięcia naukowe

Głównym przedmiotem badań doświadczalnych w rozprawie doktorskiej Mateusza Kuczyńskiego była optymalizacja reakcji wydzielania tlenu (OER) w procesie alkalicznej elektrolizy wody, realizowana poprzez opracowanie i zastosowanie innowacyjnych materiałów anodowych. Badania prowadzono w Katedrze Chemii Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, w ścisłej współpracy z zespołem specjalizującym się w elektrochemii materiałów funkcjonalnych. Główna część eksperymentów obejmowała syntezę i charakteryzację nanostrukturalnych modyfikacji anod na bazie materiałów takich jak pianka niklowa, włókna węglowe oraz grafit, z wykorzystaniem metali przejściowych, w tym niklu, żelaza, kobaltu i molibdenu.

W pracy skoncentrowano się na elektrochemicznej ocenie właściwości przygotowanych elektrod, z zastosowaniem takich technik jak woltamperometria cykliczna, spektroskopia impedancyjna (EIS), analiza krzywych Tafela oraz pomiary rezystancji przeniesienia ładunku i pojemności podwójnej warstwy elektrycznej. Ocenie poddano również długoterminową stabilność wybranych materiałów, co przeprowadzono z użyciem laboratoryjnego elektrolizera w konfiguracji trójelektrodowej. Istotnym elementem badań była także analiza niepewności pomiarowych z wykorzystaniem zaawansowanych stacji elektrochemicznych.

W rozprawie przeanalizowano również wpływ geometrii materiału bazowego, składu i grubości warstwy katalitycznej oraz metody osadzania na efektywność procesu OER. W szczególności badano wpływ modyfikacji materiałów grafitowych oraz włókien węglowych na ich elektrochemiczną aktywność i odporność na degradację. Uwagę zwrócono na relację pomiędzy strukturą powierzchni a parametrami elektrochemicznymi, w tym gęstością prądu wymiany i nadpotencjałem OER.

Rozprawa doktorska Mateusza Kuczyńskiego wnosi istotny wkład w rozwój technologii produkcji zielonego wodoru. Skupiono się na aspektach praktycznych i aplikacyjnych

**Warsaw University
of Technology**

prof. Jarosław Milewski
Institute of Heat Engineering
jaroslaw.milewski@pw.edu.pl
21/25 Nowowiejska Street
00-665 Warsaw
Poland

związanych z wykorzystaniem tanich, łatwo dostępnych materiałów jako alternatywy dla drogich metali szlachetnych w anodach elektrolizerów alkalicznych. Osiągnięcia autora obejmują:

- opracowanie i charakterystykę szeregu nowych materiałów anodowych o wysokiej aktywności katalitycznej i dobrej stabilności w warunkach elektrolizy alkalicznej,
- wykazanie wpływu struktury materiału bazowego i rodzaju zastosowanego metalu przejściowego na wydajność reakcji OER,
- przeprowadzenie analizy porównawczej różnych układów materiałowych z wykorzystaniem parametrów elektrochemicznych, co pozwoliło na wyłonienie najbardziej obiecujących konfiguracji,
- wykonanie eksperymentalnej walidacji działania opracowanych elektrod w rzeczywistych warunkach pracy laboratoryjnego elektrolizera.

W rozprawie szczególną uwagę należy zwrócić na innowacyjne podejście do wykorzystania grafitów i włókien węglowych jako tanich i lekkich substratów dla materiałów katalitycznych w procesie wydzielania tlenu. Kluczowym osiągnięciem autora jest wyraźna poprawa parametrów elektrochemicznych poprzez precyzyjne nanostrukturalne modyfikacje powierzchni elektrod oraz zastosowanie stopów niklu i żelaza.

Badania prowadzone przez Mateusza Kuczyńskiego mają istotne znaczenie w kontekście rozwoju zrównoważonych technologii wytwarzania wodoru oraz globalnych działań na rzecz redukcji emisji gazów cieplarnianych. Zaproponowane rozwiązania nie tylko zwiększają efektywność elektrolizy, ale również otwierają drogę do wdrożenia nowych, ekonomicznie opłacalnych rozwiązań w systemach konwersji i magazynowania energii.

Podsumowując, praca doktorska Mateusza Kuczyńskiego stanowi istotny wkład w rozwój niskowęglowej energetyki, dostarczając cennych danych eksperymentalnych oraz wskazując kierunki dalszego rozwoju anod dla alkalicznych elektrolizerów wody. Wyniki pracy mają potencjalne zastosowania przemysłowe i mogą przyczynić się do wdrożenia bardziej efektywnych i ekonomicznych technologii produkcji zielonego wodoru.

Uwagi krytyczne

Uwagi merytoryczne do pracy

Autor nie dokonał pogłębionej analizy literatury pod kątem wykazania, dlaczego jego rozwiązania są unikatowe. Prace oparte na NiFe, Mo i Co do OER na różnych podłożach (w tym

**Warsaw University
of Technology**

prof. Jarosław Milewski
Institute of Heat Engineering
jaroslaw.milewski@pw.edu.pl
21/25 Nowowiejska Street
00-665 Warsaw
Poland

pianka niklowa, grafit, włókno węglowe) są dostępne i cytowane przez autora, co tylko potwierdza wtórność tematu. Wprowadzenie nie zawiera zwięzłej deklaracji innowacyjności. Brakuje również porównania opracowanych materiałów z aktualnymi benchmarkami (np. IrO_2 / RuO_2 , NiFe-LDH).

Jedynym aspektem o potencjalnym charakterze nowatorskim jest porównanie efektywności katalizatorów na różnych podłożach (grafit, CF, NiCCF), ale analiza ta nie ma charakteru systemowego – nie uwzględniono parametrów mechanicznych, kosztowych, odporności na cykliczne obciążenia.

Praca bazuje na poprawnie dobranych metodach elektrochemicznych i fizykochemicznych. Opis metod (EIS, CV, SEM, AFM, XRD) jest rzetelny. Niestety, brakuje w niej:

- pełnej prezentacji danych surowych (np. wykresów z błędami, powtórzeń, analiz statystycznych),
- weryfikacji hipotez badawczych,
- zastosowania modeli matematycznych lub statystycznych do opisu zachowania elektrody.

Problemem jest również to, że dane z kilku publikacji nie są wzajemnie powiązane – nie widać przejścia od koncepcji do aplikacji. Na przykład publikacja III nie wykazuje, dlaczego wybrane warunki z niej wykorzystano w długotrwałych testach opisanych w IV.

Autor wskazuje na wiodący wkład w każdej z czterech publikacji, co zostało potwierdzone oświadczeniami współautorów. Analiza treści rozprawy i języka artykułów również sugeruje, że praca została przygotowana samodzielnie.

Cztery artykuły opublikowane zostały w czasopismach z listy filadelfijskiej (IF 3,8–4,2). Są one spójne tematycznie. Niestety, publikacje mają charakter głównie aplikacyjny. Brakuje pracy o charakterze przeglądowym, porządkującej wiedzę lub rozwijającej modele reakcji OER.

Niektóre publikacje wykazują częściową powtarzalność opisu metod i materiałów, co sugeruje, że nie są całkowicie niezależne.

Rozprawa zawiera logiczną strukturę. Niestety, przejście pomiędzy częściami opartymi na publikacjach nie zostało spójnie zredagowane. Brakuje mostów logicznych między rozdziałami – w szczególności brak jest uzasadnienia wyboru materiałów do badań długoterminowych (IV) w kontekście wcześniejszych wyników (I-III).

Rozprawa przypomina kompilację publikacji z dodanym wprowadzeniem i wnioskami.

Wielokrotnie autor cytuje literaturę, ale czyni to powierzchownie – nie dokonuje krytycznej analizy porównawczej z wynikami innych zespołów. Przykładowo:

- Nie wykazano, dlaczego wyniki dla NiFe/CF są lepsze niż np. dla NiFe-LDH.
- Nie przedstawiono danych długoterminowej trwałości z punktu widzenia odporności na korozję w warunkach dynamicznych.

Brakuje odniesień do patentów lub technologii komercyjnych.

W pracy jedynie krótko wspomniano o znaczących różnicach pomiędzy powierzchnią elektrochemicznie czynną (ECSA), a powierzchnią geometryczną dla materiałów opartych na włóknach węglowych (Publikacja II). Z czego wynikają tak duże różnice między tymi dwoma parametrami? W literaturze zazwyczaj przyjmuje się, że dla idealnie płaskich i gładkich powierzchni katalizatora ECSA jest równa powierzchni geometrycznej, co stanowi podstawę jej obliczania. Natomiast w przypadku trójwymiarowych struktur porowatych, które są znacznie bardziej chropowate, ECSA przewyższa powierzchnię geometryczną, a stosunek tych wartości (tzw. współczynnik chropowatości, „roughness factor”) powinien być większy niż 1. Proszę wyjaśnić dokładnie mechanizmy oraz czynniki, które powodują aż tak duże różnice dla badanych materiałów.

W szczególności:

W jaki sposób dokładnie obliczano powierzchnię elektrochemicznie czynną (ECSA) w przedstawionych badaniach? Proszę o szczegółowe omówienie zastosowanej metody oraz ewentualne uwzględnienie jej ograniczeń w kontekście uzyskanych wyników.

Dlaczego w części poświęconej długoterminowej stabilności katalizatorów uwzględniono jedynie wyniki dla jednego wybranego materiału? Czy autor podejmował próby przeprowadzenia długoterminowych testów także dla innych, wcześniej opisanych materiałów? Jeśli nie, proszę uzasadnić, dlaczego zrezygnowano z takich badań i nie dokonano porównania ich stabilności.

W pracy wskazano na problemy ze skalowaniem materiałów bazujących na włóknach węglowych. W jaki sposób oceniono stopień trudności w potencjalnym przeniesieniu wyników uzyskanych w skali laboratoryjnej do zastosowań przemysłowych? Proszę o dokładniejsze omówienie tego zagadnienia.

Praca omawia wpływ zawartości katalizatora NiFe na „ekspandowanym” i „kompresowanym” graficie, ale nie do końca jasne jest dlaczego dalsze zwiększanie zawartości NiFe nie powoduje poprawy ich właściwości katalitycznych.

Test stabilności elektrolizera trwający 14 dni trudno uznać za test „długotrwały”, zwłaszcza w kontekście przemysłowych zastosowań procesu elektrolizy wody. W dłuższym okresie eksploatacji istnieje ryzyko wystąpienia znacznie bardziej zaawansowanej degradacji użytych materiałów katalitycznych.

Uwagi redakcyjne

1. Styl językowy i terminologia

- Tekst w dużej mierze zachowuje charakter naukowy, jednak zawiera fragmenty wymagające korekty językowej i stylistycznej.
- Występują powtórzenia, nadmiarowe określenia (np. „w niniejszej pracy...”) i sformułowania o zabarwieniu potocznym, np. „przy czym”, „co przekłada się na...” – warto rozważyć ich uproszczenie lub usunięcie.
- W pracy pojawia się mieszanie stylów tłumaczeń: np. „charge-transfer resistance” przetłumaczono jako „rezystancja przeniesienia ładunku” i „rezystancja transferu ładunku”. Należy ujednolicić terminologię.
- Uwaga ogólna: zaleca się unikanie nadmiernego stosowania skrótów bez ich wcześniejszego zdefiniowania, szczególnie w częściach, które nie są bezpośrednim odwzorowaniem publikacji.

2. Poprawność językowa i interpunkcyjna

- W całej pracy należy konsekwentnie stosować przecinki przed „który”, „gdy”, „jeśli”, „co”, „gdzie”, „ponieważ”, „że”, „jak”.
- Należy poprawić błędne formy gramatyczne, np.:
 - „w oparciu o innowacyjne materiały anodowe” → lepiej: „na podstawie innowacyjnych materiałów anodowych” (styl naukowy unika potocznych kalk z jęz. angielskiego).
 - „roztwory użytych jako elektrolity” → powinno być „roztwory zastosowane jako elektrolity”.

3. Jednolitość i formatowanie

- **Spis treści:** numeracja stron w spisie nie pokrywa się dokładnie z treścią. Wymaga aktualizacji.
- **Tabele i rysunki:**

- W wielu miejscach brak jest konsekwentnego formatowania tabel i podpisów rysunków.
- Należy ujednolicić format podpisów: np. „Rysunek 1.”, „Tabela 2.” z zachowaniem tej samej czcionki i wielkości.
- Rysunki wstawione jako zrzuty ekranu (np. Nyquist, SEM) są czytelne, ale mogą wymagać ponownego osadzenia w wyższej rozdzielczości w wersji drukowanej.
- **Lista skrótów:**
 - „OZE – Odnawialne Źródła Energi” – poprawić na „Energii”.
 - Brakuje kilku skrótów pojawiających się dalej w pracy (np. GC – Glassy Carbon).
- **Cytowania:**
 - W niektórych miejscach (np. wstęp, wyniki) występuje niejednolity zapis: raz nazwisko i rok w nawiasie, raz tylko nazwisko lub tylko numer [x]. Zalecane ujednolicenie według wybranego stylu (np. APA, Vancouver).
 - Brak spójności między cytowaniami w tekście a bibliografią – należy zweryfikować kompletność listy piśmiennictwa.

4. Abstrakt i streszczenie

- W wersji angielskiej poprawić:
 - „abundent” → „abundant”;
 - „electrocatalyst” → zaleca się „electrocatalysis materials” dla spójności z tekstem.
- W streszczeniu polskim zbyt często pojawiają się powtórzenia słów „materiał”, „proces”, „wydajność” – warto urozmaicić słownictwo.
- Zbyt długie zdania (np. pierwsze zdanie streszczenia ma ponad 50 wyrazów) – należy podzielić na krótsze, bardziej przejrzyste.

5. Błędy merytoryczno-redakcyjne

- Tabela 2 i 3 – w tytułach znajdują się błędy literowe: „parmetrów” → „parametrów”, „opisnaych” → „opisanych”.

- **Strona 21** – błędna forma: „zanczący wzrost” → „znaczący wzrost”.
- **Strona 25** – zapis: „NiCCF (ok. 40% masowych stanowi Ni)” jest niejednoznaczny. Czy chodzi o zawartość Ni w całej elektrodzie czy tylko w warstwie pokrywającej?

6. Inne sugestie

- **Dalsze plany rozwoju (str. 54)**: część ta wymaga rozbudowy. Obecna wersja jest zbyt lakoniczna i nie wskazuje konkretnych kierunków dalszych badań ani potencjalnych aplikacji przemysłowych.
- **Pozostały dorobek naukowy** – warto uzupełnić o ORCID autora i/lub identyfikatory publikacji (DOI), jeśli dostępne.

Podsumowując, choć ogólnie praca nie budzi większych zastrzeżeń redakcyjnych, powyższe drobne korekty mogą znacząco przyczynić się do poprawy jej formy i czytelności. Zaleca się uwzględnienie tych uwag w ostatecznej wersji dokumentu.

Wniosek końcowy

W podsumowaniu recenzji należy podkreślić, że odnoszące się do opiniowanej rozprawy uwagi krytyczne nie mają wpływu na pozytywną jej ocenę. Doktorant w zrealizował postawione cele. Uważam, że należy podkreślić kompleksowy charakter przeprowadzonych badań, praca doktorska zawiera zarówno część doświadczalną jak i modelowanie matematyczne analizowanych procesów. Tym samym według mojej opinii spełnia minimalne wymagania wyrażone w art. 221 ust. 1 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

prof. dr hab. inż. Jarosław Milewski

Instytut Techniki Ciepłej

Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa

Politechnika Warszawska

**Warsaw University
of Technology**

prof. Jarosław Milewski
Institute of Heat Engineering
jaroslaw.milewski@pw.edu.pl
21/25 Nowowiejska Street
00-665 Warsaw
Poland