



**Recenzja**  
**rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz pt.:**  
**„Mechanizm katodowych reakcji na powierzchni niklu w metanolowych**  
**roztworach elektrolitów”**

wykonana na zlecenie Rady Wydziału Odlewnictwa  
Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie

Mgr Magdalena Bisztyga-Szklarz pracę doktorską pt. „Mechanizm katodowych reakcji na powierzchni niklu w metanolowych roztworach elektrolitów” zrealizowała w *Katedrze Chemii i Korozji Metali* na *Wydziale Odlewnictwa Akademii Górniczo-Hutniczej* w Krakowie. Promotorem pracy jest prof. dr hab. Jacek Banaś, a promotorem pomocniczym dr Urszula Lelek-Borkowska.

Badanie zachowania metali w roztworach metanolowych należy do zadań trudnych oraz zdecydowanie słabiej opisanych i poznanych w porównaniu do zachowania metali w roztworach wodnych. Z drugiej strony pojawiające się możliwości aplikacyjnego wykorzystania reakcji metal-alkohol powodują, że literatura naukowa w ostatnich latach coraz częściej przytacza opisy badań prowadzonych w tym obszarze. Jednym z zespołów wykazujących istotną aktywność badawczą we wspomnianej tematyce jest *Katedra Chemii i Korozji Metali* kierowana przez prof. Jacka Banasia. Wśród licznych publikacji w czasopismach o wysokim prestiżu naukowym znajduje się praca z 2016 roku w *Electrochimica Acta* zatytułowana „*Cathodic behaviour of nickel in alcohol solutions of electrolytes*”, której pierwszym autorem jest M. Bisztyga. W pracy, która przed opublikowaniem została pozytywnie oceniona przez zagranicznych recenzentów, przedstawiono część wyników z pracy doktorskiej dotyczących układu składającego się z alkoholu metylowego i metoksyalanu sodu jako elektrolitu.

Praca doktorska została zrealizowana w jednej z najlepszych jednostek naukowo-badawczych w Polsce, pod okiem dobrego mistrza - stąd też oczekiwania i wymagania stawiane przez recenzenta będą zapewne większe od standardowych.

**Zakres i cel pracy**

Jako cel prowadzonych badań Doktorantka postawiła sobie określenie mechanizmów reakcji zachodzących na powierzchni elektrody niklowej podczas jej polaryzacji w bezwodnych metanolowych roztworach LiCl, CH<sub>3</sub>ONa i Bu<sub>4</sub>N(BF)<sub>4</sub> (sól tetrabutylamonowa tetrafluorobutanu). Droga do realizacji postawionego celu miała być identyfikacje produktów reakcji elektrodowych

powstających i obecnych na powierzchni niklu polaryzowanego w obszarze katodowym i anodowym. Ważnym zadaniem było wyjaśnienie roli grup metoksyowych i cząsteczek metanolu w narastaniu i budowie warstwy powierzchniowej. Doktorantka postawiła tezę, że podczas polaryzacji katodowej na powierzchni niklu powstaje cienka warstwa produktów reakcji, której budowa zależy od użytego elektrolitu. Wybór tak różnych elektrolitów był przemyślany i logiczny.

Realizując zadania naukowe zmierzające do realizacji celu, Doktorantka zastosowała wiele metod z użyciem zaawansowanej aparatury pomiarowej. Z powodzeniem wykorzystuje szansę jaką daje jej bogate zaplecze badawcze Katedry i Wydziału. Doktorantka standardowo stosowała: stało- i zmiennoprądowe pomiary polaryzacyjne, a w tym chronoamperometrię, voltamperometrię cykliczną (z użyciem wirującej elektrody dyskowej), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (przy OCP oraz dla elektrody polaryzowanej katodowo i anodowo), dalej - spektroskopię FTIR-ATR (dla próbek polaryzowanych) spektroskopię ramanowską, skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizą rentgenowską, spektroskopię fotoelektronów, dyfraktometrię rentgenowską, mikroskopię sił atomowych, mikroskopię konfokalną. To lista bardzo ambitna i długa. Niektóre z metod mają jednak przeciętne znaczenie w realizacji celu pracy. Doktorantka w większości bardzo dobrze radzi sobie z przygotowaniem i przeprowadzeniem badań oraz interpretacją wyników. Z drugiej strony jest rzeczą oczywistą, że przynajmniej część ze wspomnianych metod wymaga nie tylko nowoczesnej i drogiej aparatury, ale także dużego doświadczenia eksperymentalnego i związanego z tym poznania specyfiki metody, jej możliwości, ograniczeń i pułapek. Opanowanie tego wszystkiego w okresie kilku lat realizacji doktoratu jest rzeczą niemożliwą. Mimo pewnych uwag, które pojawią się w dalszej części recenzji, do niektórych pomiarów uważam, że Doktorantce udało się połączyć wyniki uzyskane tak różnymi metodami w logiczną całość. To spory sukces i okazja do pochwały.

#### Ocena pracy

Pracę doktorską mgr Magdalena Bisztyga napisała na 110 stronach (łącznie z *Aneksami*), a właściwie na 105 stronach po odliczeniu wdzięczności, podziękowań i dedykacji. W porównaniu z innymi pracami doktorskimi to stosunkowo mało, ale w mojej ocenie taka objętość pracy to zaleta. Nie widzę powodu by rozprawy doktorskie miały być grubsze. Praca napisana jest w sposób zrozumiały i skondensowany. To oczywiście też plusy. Czasami jednak stopień skondensowania bywa przesadny i brakuje przedstawienia toku myślenia prowadzącego do wyciągniętych wniosków. Strona graficzna pracy bardzo dobra (no, z jednym wyjątkiem).

Po *Wprowadzeniu*, w którym Doktorantka uzasadnia celowość i wagę prowadzonych badań następuje jedenastostronicowa *Część literaturowa* przedstawiająca stan wiedzy w obszarze dotyczącym doktoratu. Bez zbędnego kluczenia po peryferiach tematu, Doktorantka wchodzi bezpośrednio w istotę zagadnienia. Charakteryzuje metanol jako rozpuszczalnik, przedstawia hipotezy dekompozycji metanolu na powierzchni metalu oraz zachowanie układu metal-metanol w obszarze polaryzacji anodowej i katodowej. Na podstawie analizy literatury naukowej stwierdza, że badania anodowego roztwarzania metali w roztworach organicznych są znacznie lepiej poznane w porównaniu do zachowania metali w tych roztworach w obszarze katodowym. *Część literaturowa* podaje ponadto informacje o alkoholaniach i czwartorzędowych jonach amonowych.

W *Części Eksperymentalnej* znajduje się opis użytych materiałów, sposobu przygotowania roztworów oraz krótkie informacje o stosowanych metodach badawczych wraz z warunkami ich realizacji.

Główną część pracy doktorskiej stanowią *Wyniki badań i dyskusja* przedstawione w rozdziale zatytułowanym: „*Właściwości elektrochemiczne niklu w środowisku metanolu*”. Rozdział ten składa się z 3 części przedstawiających badania prowadzone według jednego scenariusza dla 3 kolejnych elektrolitów: chlorku litu, metoksyalanu sodu i soli tetrabutylamonowej tetrafluorobutanu. Stało- i zmiennoprądowe badania polaryzacyjne przeprowadzone zostały różnymi technikami i w różnych wariantach i w związku z tym dostarczyły wielu ważnych informacji o zachowaniu niklu w roztworze metanolu w obszarze polaryzacji katodowej i anodowej. Są przedmiotem dyskusji i stanowią bardzo ważny element pracy. Powierzchnia, a więc tworzące się produkty, topografia i struktura, była badana wieloma, wzajemnie uzupełniającymi się metodami. Identyfikacja powstających produktów na powierzchni niklu to podstawowe zadanie prowadzące do realizacji celu pracy. Większa część materiału znajdującego się w podrozdziale dotyczącym zastosowania metoksyalanu sodu jako elektrolitu została opublikowana w *Electrochimica Acta*. Artykuł ten stanowiący ważne osiągnięcie Doktorantki nie jest w pracy doktorskiej cytowany – prawdopodobnie ukazał się po zredagowaniu pracy.

Każdy z 3 podrozdziałów kończy się wnioskami, które pokazują stopień zrealizowania postawionych celów. Do najważniejszych zaliczyć trzeba:

- Stwierdzenie, że dla układu z LiCl aniony chlorkowe uczestniczą w tworzeniu rozpuszczalnych produktów utlenienia niklu i w związku z tym ograniczają możliwości tworzenia warstwy metoksylowej, a także przedstawienie reakcji zgodnie z którymi te produkty powstają.
- Zaproponowanie mechanizmu reakcji zachodzących w obszarze katodowym dla układu Ni-CH<sub>3</sub>OH-CH<sub>3</sub>ONa, zgodnie z którym jony Ni<sup>2+</sup> powstałe w wyniku chemicznego utleniania NiOCH<sub>3ad</sub> są redukowane przez metanol. Według tego mechanizmu w trakcie polaryzacji katodowej występuje wzrost warstewki Ni(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ponieważ chemiczne utlenianie NiOCH<sub>3ad</sub> jest reakcją szybszą od redukcji Ni<sup>2+</sup>.
- Wykazanie, że w metanolowym roztworze Bu<sub>4</sub>N(BF<sub>4</sub>), podczas polaryzacji katodowej na niklu powstaje produkt w postaci cienkiej warstwy, nazwanej przez Doktorantkę warstwą „węglowo/węglowodorową”.

Ponieważ na końcu każdego rozdziału dotyczącego kolejnego układu badawczego Doktorantka przedstawiła wnioski z badań, to *Wnioski końcowe* podano w sposób bardzo zwięzły i stanowią one w części powtórzenie tych wcześniejszych. Jako osiągnięcie pracy można traktować wykazanie, że na powierzchni niklu w metanolowych roztworach 3 elektrolitów przy polaryzacji katodowej tworzą się warstewki powierzchniowe. Uważam, że Doktorantce, mimo uchybień w badaniach XPS, udało się określić ich skład chemiczny i budowę w zależności od stosowanego elektrolitu. Osiągnięciem pracy, jest przedstawienie reakcji, które z dużym prawdopodobieństwem opisują mechanizm tworzenia warstwy Ni(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Z drugiej strony w mojej opinii niektóre wnioski są bardzo odważne biorąc pod uwagę uzyskany materiał doświadczalny.

Pracę doktorską kończy *Aneks* (dlaczego aneks?), zawierający ważne wyniki z punktu widzenia identyfikacji warstewek powstających w roztworze metanolu na niklu w warunkach jego polaryzacji. Niezrozumiałe jest dla podanie tych wyników właściwie po zakończeniu pracy.

Jak prawie w każdej pracy również w pracy doktorskiej mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz znajdują się słabsze strony. Najpoważniejsza krytyczna uwaga dotyczy badań XPS. W interpretacji widm XPS Autorka powołuje się na bardzo starą literaturę ([126-156]). Ponad połowa artykułów pochodzi z lat

70-tych i 80 tych ubiegłego wieku, gdy XPS ledwie raczkował, a najnowsza cytowana pozycja jest z 1997 roku. Doktorantka Wspomina o korzystaniu z baz danych, ale bez ich wskazania i jakiegokolwiek odniesienia. W przedstawieniu i interpretacji wyników XPS pojawiają się niedoskonałości, które mocno ograniczają wiarygodność wyciąganych wniosków. Z tej przyczyny przedstawiam swoje wątpliwości dosyć szczegółowo:

- Doktorantka energie różnych wiązań, np. C-C i C-H, przyjmuje z różnych publikacji, w których z dużym prawdopodobieństwem przyjmowano różne energie odniesienia. W efekcie różnice energii między poszczególnymi wiązaniami okazują się nie do przyjęcia.
- Dla węgla C1s– energię wiązań C-C i C-H podano jako 285,17 eV, a wiązania C-O jako 285.83 eV (tabela 5.2.3.3, str. 70). Zatem różnica między tymi wiązaniami wynosi 0,66 eV, a powinna zawierać się w przedziale 1,13-1,47 (z powszechnie akceptowanych baz danych).
- Przy podawaniu energii wiązań (tabele: 5.2.3.3; 5.3.3.2 i 7.4; rysunki: 5.2.3.7; 5.3.3.4 i 7.4) zapis widma „Ni 2p” jest niepełny. Jeżeli podaje się konkretną wartość energii to trzeba sprecyzować: „Ni2p<sub>1/2</sub>” lub „Ni2p<sub>3/2</sub>”.
- Jeśli przyjęto, że w paśmie Ni2p<sub>3/2</sub> energia dla Ni<sup>0</sup> wynosi 852,59, to dla NiO nie może wynosić 856,07, gdyż różnica między tymi energiami to około 2 eV. Stąd też kontynuacja tego błędu polegająca na wprowadzeniu na rys. 5.2.3.7 pików dla NiO w niczym nieuzasadnionym miejscu – powinien być tam gdzie maksimum widma.
- Korzystanie z wielu materiałów źródłowych dla przyjęcia wartości energii poszczególnych wiązań na jednym widmie jest niewłaściwa. Szczególnie, gdy nie podaje się przyjętych punktów odniesienia.
- W tabeli 5.3.3.2 wartości energii poszczególnych wiązań, w tym C-C i C-H, są inne niż w tabeli 5.2.3.3. W kilku przypadkach podawane energie są różne nawet przy powoływaniu się na tę samą literaturę. Dlaczego w tabeli 5.3.3.2 i na rys. 5.3.3.3 nie uwzględniono wiązania C-O?
- Skąd całkowita niezgodność energii wiązań podanych w tabeli 7.3 z dwoma wcześniejszymi tabelami dotyczącymi badań XPS? Różna energia dla tych samych wiązań zaczerpnięta z tej samej literatury!?
- W paśmie węgla dla O-C=O podano aż 3 wartości energii wiązań (tabela 5.2.3.3, str. 70). Analizując widma i prowadząc ich dekonwolucję trzeba się zdecydować na określony i czymś uzasadniony wariant.
- Dla Ni-O podano 856,07 eV i 861,38 eV – a więc 2 różne wartości. Niektóre piky pojawiające się na widmach to piky satelickie (i to musi być zaznaczone, np.: „Ni2p<sub>3/2 sat</sub>”). Obecność tych pików w niektórych przypadkach stanowi odpowiedź na różne energie dla określonej formy występowania pierwiastka. Pierwszy wymieniony w tabeli 5.2.3.3 dla Ni<sup>0</sup> to pik główny, a drugi satelicki.

Szkoda, że Doktorantka nie wykonała analizy XPS powierzchni niklu przed włożeniem go do metanolu? Mogłoby się okazać, że obecność warstwy „native”, daje widma bardzo zbliżone do tych uzyskanych dla niklu eksponowanego (i polaryzowanego) w metanolu. Interesujące byłyby pojawiające się zmiany intensywności pików.

Uwagi inne, mniejszej wagi:

- Doktorantka powołując się na analizy EDX stwierdza, że przy potencjale -0,4 V<sub>SHE</sub> zarówno przy stężeniu NaLi 0,1 M jak i 0,0001 M na powierzchni niklu nie powstają warstewki metoksyłowe

(str. 48). Trzeba jednak pamiętać, że w metodzie EDX grubość analizowanej warstwy sięga kilku mikrometrów, więc wykazanie powstawania i zmian w składzie tworzących się cienkich warstw powierzchniowych (dziesiątki, setki nanometrów) jest bardzo problematyczne. Obserwowane obniżenie ilości Ni do 60% at. (a w 1 przypadku nawet do 2% at). według mnie świadczy, że na powierzchni „coś” istnieje i to „coś” jest dosyć grube (mikrometry). Dokładność przedstawionych w tabelach wyników - tysięczne części % at. - jest zdecydowanie przesadzona.

- Brakuje mi próby oceny grubości powstających warstewek, bo te oceny, które się pojawiają są niespójne i mocno rozmyte. Zdaje sobie sprawę, że nie jest to sprawa prosta, jednak pewne oceny, chociażby na podstawie badań XRD, EDX i XPS, można dokonać.
- Na wykresie Nyquista, rysunki 5.2.2.4a i 5.2.2.1, nie podano dopasowania linii uzyskanej z przyjętego obwodu zastępczego ( $R_e(Q_1R_1(LR))$ ) do punktów otrzymanych eksperymentalnie. Na wykresie Bodego (rys. 5.2.2.4b) dopasowanie to wydaje się słabe. Kształt otrzymanego widma jest złożony, zadanie przed badaczem bardzo trudne, ale jakiś komentarz w pracy by się przydał.
- Mimo że kod elektrycznego obwodu zastępczego powinien ten obwód opisywać jednoznacznie, to jednak wyraźnie brakuje rysunków z ich schematami. Nie wiem (zapewne braki w mojej wiedzy) np. czy dla kodu  $R(Q_1R_1)(Q_2R_2)$  (podpis do tabeli 5.3.2.2) ( $Q_1R_1$ ) oraz ( $Q_2R_2$ ) w schemacie połączone są równolegle (a więc:  $R((Q_1R_1)(Q_2R_2))$ ) czy szeregowo (a więc:  $R[(Q_1R_1)(Q_2R_2)]$ ).
- Niefortunne jest 1. zdanie w 2. akapicie rozdziału 4.3.1. (str. 31) sugerujące, że pomiary polaryzacyjne mogą być wykonane techniką woltamperometrii cyklicznej oraz techniką wirującej elektrody dyskowej.
- Fotografia próbki niklowej z warstewką przedstawioną na rys. 5.2.3.1 jest zupełnie bezużyteczna. Nic na niej nie widać. Interesująca część zajmuje mały fragment fotografii. Ale przy wielu bardzo dobrych fotografiach w pracy to jedyna wpadka Doktorantki.
- Liczba odnosząca się do gradacji papieru ściernego, w standardzie FEPA P (Stowarzyszenie Europejskich Producentów Materiałów Ściernych) ISO6344, oznacza ilość oczek w sicie na  $1 \text{ cm}^2$ , a nie jest wyrażana w „ $\mu\text{m}$ ” (str. 29) i w zasadzie nie powinna być większa od 2500. Jeśli gradacja dla stosowanych papierów oznaczona jest inaczej to proszę o wyjaśnienie.
- Nieco niezręczne jest pisanie o powiększeniu 750x na mikroskopie skaningowym jako powiększeniu bardzo dużym.

W pracy można natrafić na różnego rodzaju przeoczenia, usterki językowe, literowe czy stylistyczne. Jest ich jednak niewiele, co świadczy o dobrej korekcie tekstu. Poniżej przykłady niektórych z nich:

- W całej pracy w podawanych wartościach liczbowych części całkowite od dziesiętnych oddzielono kropką. W języku polskim stosuje się przecinek.
- Czasami w sposób nieuzasadniony pojawiają się słowa lub zwroty w języku angielskim, np.: ( $\text{NiOCH}_{3\text{surf}}$ ) - str.10, degree - rys. 5.1.2.2 (i inne), binding energy - rys. 5.2.3.6 (i inne).
- We wnioskach dotyczących badań z zastosowaniem LiCl jako elektrolitu (rozd. 5.1.4) Doktorantka powołuje się między innymi na badania XPS, których dla tego układu w pracy nie przedstawiono
- W sytuacji, gdy występuje tylko jeden podrozdział, to najlepiej z niego zrezygnować włączając tekst do rozdziału głównego (podrozdziały 1.2.1 oraz 2.1).
- W *Spisie treści* (str. 8) zapodział się rozdział 4.3.5.
- Powinno być „amfiprotycznych”, a nie „amfitprotycznych” – str. 15.

- Błąd literowy w „napyłoną” na rys. 4.3.2.1.
- Na str. 38 powinno być: „(rysunek 5.1.1.2b – kierunek anodowy, rysunek 5.1.1.2c – kierunek katodowy)”.
- Na str. 48 zamiast powołania się na rys. 5.1.3.3b w tekście pojawia się „rysunek 5.1.1.3.2b”.
- Na str. 54 dwa ostatnie zdania w przedostatnim akapicie powtórzono jako 2 pierwsze zdania w ostatnim akapicie.
- W rozdziale 5.1.2 (dla LiCl) podany schemat elektrycznego obwodu zastępczego dla obszaru anodowego ma postać:  $R_{ei}(Q_1R_1(Q_2R_2))$ , natomiast w rozdziale 5.2.2 (dla  $CH_3ONa$ )  $C_{ei}R_{ei}(Q_1R_1(Q_2R_2))$  (choć w podpisie do tabeli 5.2.2.1 znowu  $R_{ei}(Q_1R_1(Q_2R_2))$ ). Myślę, że „ $C_{ei}$ ” pojawiło się przez przeoczenie.

#### Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz uważam za wartościową. Zawiera ona bardzo dużo wyników, w tym wiele wartościowych i oryginalnych, które mogą być przydatne i inspirujące przy dalszych pracach nad zachowaniem metali w środowiskach organicznych a szczególnie w alkoholowych roztworach elektrolitów. Znaczna ilość materiału eksperymentalnego uzyskanego z bardzo wielu stosowanych metod badawczych wymagała trudnego zadania ich poskładania w logiczną całość przy wykorzystaniu obecnego stanu wiedzy. Uważam, że Doktorantka w pełni zrealizowała postawiony we wstępie cel pracy. Wykazała się dobrą znajomością wielu technik badawczych, ich wykorzystaniem i interpretacją wyników. Wykonane badania poszerzają wiedzę w badanym obszarze. Pozytywnej oceny pracy nie zmieniają przedstawiłone w recenzji uwagi krytyczne. Mam nadzieję, że będą one stanowić dodatkowy impuls do jeszcze większej staranności w opisie prowadzonych w przyszłości badań naukowych.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Bisztygi-Szklarz do publicznej obrony pracy doktorskiej.