



Wrocław, 15.02.2017 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr. inż. TOMASZA MIKOŁAJCZAKA

pt.: *Elektrochemiczna metoda produkcji wodoru na potrzeby energetyczne oraz elektrodegradacja związków organicznych w ściekach na przykładzie fenolu.*

Ocenę wykonano na podstawie uchwały Rady Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie oraz pisma (WKŚI.DZ.6350.12.2013) Dziekana Wydziału z dnia 23 stycznia 2017 r.

Rozprawę doktorską stanowi zbiór artykułów opublikowanych w dwóch czasopismach wyróżnionych w JCR:

1. Mikolajczak T., Pierozynski B. Influence of electrochemical oxidation of carbon fibre on cathodic evolution of hydrogen at Ru-modified carbon fibre material studied in 0.1 M NaOH. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 2013: 11823-11831. **(IF=1,956, MNiSzW=25 pkt.)**
2. Mikolajczak T., Pierozynski B. On the temperature dependence of hydrogen evolution reaction at nickel foam and Pd-modified foam catalysts. *Elektrocatalysis*. 2015, 6, 51-59. **(IF=2,347, MNiSzW=25 pkt.)**
3. Mikolajczak T., Pierozynski B. Piotrowska G. Electrooxidation of phenol at palladium-based catalyst materials in alkaline solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10, 2015: 2088-2097. **(IF=1,692, MNiSzW=25 pkt.)**
4. Mikolajczak T., Pierozynski B. Application of Pd-modified nickel foam cathodes to the process of alkaline water electrolysis. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11, 2016: 4865-4877. **(IF=1,692, MNiSzW=25 pkt.)**



Powyższy cykl publikacji stanowi bardzo wartościowe opracowanie, potwierdzają to również wysokie wskaźniki bibliometryczne – suma $IF=7,7$; a wartość punktowa według listy MNiSzW dla okresu 2013-2016 wynosi 100.

Temat rozprawy został prawidłowo sformułowany, przeprowadzone badania dotyczą poszukiwania innowacyjnych materiałów służących do budowy (uszlachetniania) elektrod wykorzystywanych do produkcji wodoru w oparciu o elektrolizę wody. Dodatkowym aspektem zastosowanie opracowanych elektrod jest wykorzystanie ich do utleniania substancji organicznych w ściekach, np. fenolu. Cykl publikacji jest w pełni zgodny z tematem rozprawy i w sposób wyczerpujący przedstawia wyniki badań służące osiągnięciu założonego celu.

Autor podjął bardzo ważny temat dla ochrony i kształtowania środowiska, w szczególności dla poprawy efektywności pozyskiwania czystego paliwa, jakim jest wodór. Wartością dodaną jest ocena możliwości wykorzystania uzyskanych materiałów i w innym, bardzo ważnym aspekcie związanym z ochroną środowiska, jakim jest usuwanie specyficznych zanieczyszczeń organicznych ze ścieków.

Celem badań było opracowanie modyfikacji elektrody, w celu zwiększenia wydajności procesu elektrolizy. Jako materiały bazowe wykorzystano włókno węglowe i piankę niklową, a do ich modyfikacji wykorzystano ruten ($RuCl_3 \times nH_2O$) oraz pallad ($PdCl_2$).

Eksperyment badawczy polegał na serii doświadczeń wykorzystujących modyfikowane katody. Autor dysponował aparaturą pozwalającą na prawidłowe wykonanie zaplanowanego procesu badawczego. Pierwsza faza doświadczeń dotyczyła wpływu elektrotleniania, a następnie modyfikacji rutenem, elektrody wykonanej z włókna węglowego na sprawność procesu elektrolizy. Przeprowadzone badania wykazały pozytywne wyniki. Jednoznacznie wykazano znaczący wzrost aktywności katalitycznej w wyniku utleniania, co spowodowało ponad 100-krotny spadek wartości rezystancji przeniesienia ładunku. Równie korzystnym okazało się zastosowanie rutenu, które spowodowało dalszy spadek tego parametru. Wyniki eksperymentu zostały prawidłowo przeanalizowane w pracy oznaczonej nr 1.

Kolejny eksperyment dotyczył drugiego materiału – pianki niklowej, którą poddano modyfikacji palladem. Przeprowadzone badania wykazały, że zmodyfikowana elektroda wykazywała siedmiokrotnie niższą rezystancję przeniesienia. Dodatkowo przeanalizowano



wpływ zmiany temperatury na analizowane parametry. Wyniki eksperymentu zostały prawidłowo przeanalizowane w pracy oznaczonej nr 2.

Kolejny eksperyment miał już charakter praktyczny: zbudowano mini reaktor (elektrolizer) pozwalający na otrzymywanie wodoru w warunkach laboratoryjnych, z wykorzystaniem katod z pianki niklowej i pianki niklowej modyfikowanej palladem. Wyniki eksperymentu zostały prawidłowo przeanalizowane w pracy oznaczonej nr 4. Analiza opisu tego eksperymentu nasuwa pytanie, dlaczego został on przeprowadzany w zupełnie innych warunkach (inny elektrolit, temperatura wyższa od zastosowanej w doświadczeniu przedstawionym w pracy nr 2). Również analiza wyników prac 1 i 2 nasuwałaby wniosek, że najlepszym rozwiązaniem są elektrody z włókna węglowego modyfikowanego rutenem. Tak przeprowadzony i prawidłowo przeanalizowany eksperyment nieco odbiega od głównego nurtu badań przedstawionych w pracach 1 i 2. W przypadku tego eksperymentu, jak każdego innego dotyczącego przemian energetycznych, również warto by poddać analizie sprawność tego procesu.

Eksperymenty dotyczące możliwości otrzymywania czystego wodoru zostały uzupełnione badaniami dotyczącymi możliwości wykorzystania opracowanych modyfikacji elektrod w procesie utleniania związków organicznych zawartych w ściekach. Wykonano eksperyment, dotyczący rozkładu fenolu z wykorzystaniem elektrody z pianki niklowej, modyfikowanej palladem. W tym przypadku również potwierdzono celowość stosowania elektrod modyfikowanych, ponieważ dla tego wariantu uzyskano większą skuteczność procesu niż w przypadku elektrody polikrystalicznej wykonanej z palladu. Wyniki eksperymentu zostały prawidłowo przeanalizowane w pracy oznaczonej nr 3.

Przeprowadzone badania wraz z analizą uzyskanych wyników, pozwoliły na wykazanie celowości stosowania modyfikacji elektrod w celu zwiększenia wydajności procesu elektrolizy. Eksperyment przeprowadzony w skali laboratoryjnej, mimo pewnych różnic, również okazał się bardzo pożyteczny, ponieważ wykazał dużą stabilność procesu w czasie, co pozwala sądzić, że możliwe byłoby zastosowanie tego rozwiązania na skalę przemysłową.

Drugim ważnym osiągnięciem Doktoranta jest wykazanie możliwości wykorzystania opracowanych elektrod w zupełnie innym procesie, jakim jest rozkład trudnych do usunięcia zanieczyszczeń organicznych, występujących w ściekach przemysłowych. Oczywiście proces ten



można traktować jako skuteczny w sensie procesu jednostkowego, natomiast zastosowanie go w praktyce oznaczałoby konieczność przebadania w warunkach rzeczywistych, gdzie mamy do czynienia z mieszaninami wielu substancji, występujących w dużych zakresach stężeń.

Uwagi krytyczne i dyskusyjne:

- w analizach nieco pominięto wpływ modyfikacji na zmianę powierzchni czynnej elektrody, odnoszenie jej parametrów do masy jest uzasadnione w przypadku tych samych materiałów, jednak w przypadku materiałów o różnej strukturze takie porównanie może być wątpliwe,
- w pracy nie wyjaśniono, dlaczego eksperyment laboratoryjny został przeprowadzony w odmiennych warunkach niż doświadczenia dotyczące samych elektrod - inny elektrolit, wyższa temperatura, elektrody dla których uzyskano mniej korzystne wyniki,
- brak próby oceny sprawności energetycznej procesu pozyskiwania wodoru.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy zaliczam:

- wykazanie celowości uszlachetniania elektrod z włókien węglowych poprzez utlenianie i modyfikowanie rutenem,
- wykazanie możliwości zwiększenia efektywności procesu elektrolizy przy zastosowaniu elektrod z pianki niklowej modyfikowanej palladem,
- wykazanie znacznej stabilności w czasie wykonanych elektrod, co pozwala sądzić, że jest to rozwiązanie o znacznym potencjale aplikacyjnym do wykorzystania np. w procesie pozyskiwania wodoru,
- wskazanie innych możliwości zastosowania uzyskanych wyników badań, w procesach oczyszczania ścieków przemysłowych, czy innych zawierających trudno rozkładalne zanieczyszczenia organiczne.





Podsumowanie

Oceniana rozprawa doktorska stanowi bardzo znaczący i cenny przyczynek naukowy oraz ma niezaprzeczalne walory aplikacyjne. Uzyskane wyniki bezsprzecznie stanowią ważny wkład w ochronę środowiska, zarówno w aspekcie zmniejszenia zużycia paliw kopalnych, jak również poprawy efektywności oczyszczania ścieków. Doktorant wykazał się szeroką wiedzą teoretyczną z zakresu elektrolizy i procesów utleniania stosowanych w oczyszczaniu ścieków, jak również umiejętnością przygotowania i przeprowadzenia eksperymentu naukowego. Metody stosowane w czasie realizacji badań i opracowania wyników nie budzą zastrzeżeń. Doktorant wykazał się również umiejętnościami w zakresie analizy i dyskusji uzyskanych wyników, a tym samym w pełni opanował umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Potwierdzeniem tego jest opublikowanie cyklu publikacji stanowiących rozprawę w renomowanych czasopismach o zasięgu światowym. Na szczególną uwagę zasługuje również całkowity dorobek naukowy doktoranta, który w ujęciu bibliometrycznym wynosi 310 pkt wg. list MNiSzW oraz suma IF ponad 30.

W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Tomasza Mikołajczaka spełnia wszystkie wymogi zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. 2016 poz. 882) i wnioskuję o dopuszczenie jej do kolejnych czynności przewodu doktorskiego w dyscyplinie ochrona i kształtowanie środowiska.

Biorąc pod uwagę zakres i kompleksowość przeprowadzonych badań oraz ich duże znaczenie naukowe, jak również praktyczne, wnioskuję o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Tomasza Mikołajczaka.