Kraków, 19.09.2022

Dr hab. inż. Hubert Latała, prof. URK

Uniwersytet Rolniczy im. Hugona. Kołłątaja w Krakowie
Wydział Inżynierii Produkcji i Energetyki
Katedra Inżynierii Bioprocesów, Energetyki i Automatyzacji,
ul. Balicka 116B; 30-149 Kraków

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Mateusza Łuby pt. ”The process of alkaline water elektrolysis for the production of ultra-pure hydrogen and oxygen gases for PEM fuel cells applications” zrealizowanej pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Bogusława Pierożyńskiego i dr hab. inż. Piotra Sołowieja, prof. UWM w Olsztynie.

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 29 lipca 2022 r.

2. Tematyka rozprawy

Autor w swojej dysertacji skoncentrował się na ogniwie paliwowym wykonanym w technologii PEM (polymer electrolyte membrane), które pod względem funkcjonalności i właściwości technicznych jest najbardziej odpowiednie do produkcji zielonego wodoru. Szczególnie dotyczy to warunków wykorzystania nadwyżek energetycznych odnawialnych źródeł energii oraz umożliwia szybki rozruch i stosunkowo niską temperaturę pracy.

Reakcja wydzielania wodoru (HER - hydrogen evolution reaction) oraz reakcja wydzielania tlenu (OER - oxygen evolution reaction) są przedmiotem wielu badań nad materiałami, które umożliwiłyby opracowanie wydajnych i trwałych systemów katodowych i anodowych. Poszukiwania te dotyczą również niskich cen produkcji oraz wysokiej trwałości podczas długotrwałej pracy.

Poprawę wydajności materiałów stosowanych jako elektrody HER można osiągnąć między innymi poprzez optymalizację wymiarów geometrycznych powierzchni rzeczywistej czy też osadzając niewielką ilość nanocząsteczek katalizatora na powierzchni materiału bazowego.

Parametry te istotnie wpływają na efekt katalityczny. Stąd strategie doboru materiałów wysokosprawnych, w obecności roztworów wysokoalkalicznych, koncentrowały się głównie na uzyskaniu odpowiedniej gęstość prądu wymiany i powiększeniu powierzchni właściwej.

Reakcja wydzielania tlenu (OER) jest bardziej złożona wymaga dużej energii do jej przebiegu. Związane to jest z powolną i złożoną reakcją przeniesienia czterech elektronów w porównaniu do szybkiego procesu katodowego dla HER (przeniesienie pojedynczego elektronu). Relacje skalowania energii adsorpcji między pośrednimi reakcjami nakładają jednak 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.

Doktorant bazując na dotychczasowej wiedzy w literaturze przedmiotu podjął próbę opracowania elektrokatalitycznych materiałów do przygotowania katody i anody. Swoje laboratoryjne analizy oparł na kompleksowych badaniach nad kinetyką katodowego procesu wydzielania wodoru (HER). Eksperyment został przeprowadzony przy użyciu niezmodyfikowanej pianki niklowej i pianki niklowej pokrytej nanocząsteczkami irydu.

Jednak kinetyka i tempo całej reakcji elektrolizy wody zależy od procesu OER. Zastosowano więc z dobrym powodzeniem zmodyfikowaną piankę niklową niewielką ilością platyny oraz katalizatory w postaci metali z grupy przejściowej – kobalt i molibden. Wykonane przez Autora modyfikacje elektrod w procesie alkaicznej elektrolizy wody zostały przebadane przy użyciu innowacyjnego systemu AWE (alkaine water electrolyser).

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 Pt tanimi i aktywnymi materiałami katalitycznymi.

3. Ocena formalna

Rozprawa doktorska zawiera zagadnienia koncentrujące się nad opracowaniem zaawansowanych elektrokatalitycznych materiałów na bazie pianki niklowej, które charakteryzują się stosunkowo niską ceną produkcji oraz wysoką trwałością podczas długotrwałej pracy. W celu zmodyfikowania pianki niklowej osadzono cząsteczki katalizatora wykorzystując dwie metody depozycji: tj. spontaniczną oraz elektrochemiczną.

Wszystkie badania elektrochemiczne przeprowadzono w trójkomorowej elektrochemicznej celi pomiarowej wykonanej ze szkła pyreksowego w roztworze alkaicznej wody.

Elektrochemiczne pomiary, tj. spektroskopia impedancyjna oraz kwasi-stacjonarne metody polaryzacyjne (krzywa Tafela) zostały przeprowadzone przy wykorzystaniu specjalistycznej aparatury. Wykonano analizę spektroskopową badanych materiałów katalitycznych przy użyciu: skaningowej mikroskopii elektronowej oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii. Czystość wygenerowanych gazów analizowano z użyciem chromatografii gazowej.

Dysertacja została przez Doktoranta podzielony na trzy obszary. Pierwszy z nich dotyczył wytwarzania innowacyjnych, wysoce katalitycznych i stosunkowo niedrogich materiałów elektrodowych na bazie pianki niklowej do katodowego generowania wodoru. Drugi objął swym zasięgiem przygotowanie oryginalnych, ekonomicznie uzasadnionych materiałów elektrodowych na bazie pianki niklowej do anodowego generowania tlenu. W trzecim Autor przedstawił innowacyjny, laboratoryjny elektrolizer wody alkalicznej, zdolny do wydajnej produkcji ultra czystego wodoru i tlenu. System ten pozwolił na uzyskanie doskonałej czystości wodoru i tlenu, uzyskanego na poziomie odpowiednio 99,90% i 99,60%.

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 oraz możliwości jakie powinny być w dalszym ciągu rozwijane. Wyniki tych badań stanowią dobrą przesłankę do ich komercjalizacji.

Podjęta przez Doktoranta tematyka produkcji ultra-czystego wodoru i tlenu przy zastosowaniu ogniw paliwowych typu PEM ma ogromne znaczenie praktyczne i znakomicie wpisuje się w dyscyplinę inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka.

3. Ocena merytoryczna

Recenzowana dysertacja składa się opracowania zawierającego siedem rozdziałów (66 stron) 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 obszerne streszczenia pracy w języku angielskim i polskim. Z ich treści jednoznacznie wynika zakres prac, stosowanych metod, eksperymentów oraz analiz danych, które Autor zawarł w pracy. Rozdział wprowadzający (3) zawiera dwa podrozdziały przybliżające zagadnienia związane ze znaczeniem elektrolizy wody alkalicznej 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.

Doktorant sformułował główne cele pracy oparte o treści zawarte w recenzowanych i opublikowanych czterech artykułach. Natomiast zabrakło jasno określonego problemu naukowego, który nieśmiało pojawia się na początku rozdziału szóstego (*Wyniki i dyskusja*): „*opracowanie innowacyjnych, aktywnych elektrokatalitycznie i stosunkowo niedrogich materiałów elektrodowych, takich jak pianka niklowa (pianka Ni) do reakcji wydzielania wodoru i tlenu. Możliwość ich zastosowania w laboratoryjnym układzie elektrolizera wody alkalicznej zmodyfikowany poprzez osadzanie elektrochemiczne/chemiczne bardzo małymi ilościami nanostrukturalnych szlachetnych (Ir i porównawczo: Pt i Pd) lub metali przejściowych (Co, Mo), w celu poprawy aktywności elektrochemicznej (HER i OER) podstawowego materiału z pianki niklowej*."

Realizacja tak sprecyzowanego problemu naukowego została jednak rozwiązana przez wykonanie głównych celów tej pracy:

1. Wytwarzanie innowacyjnych, wysoce katalitycznych i stosunkowo niedrogich materiałów elektrodowych na bazie pianki niklowej do katodowego generowania wodoru (HER): [publikacja I – *Hydrogen Evolution Reaction on Iridium-Modified Nickel Foam Surfaces*],

2. Przygotowanie oryginalnych, ekonomicznych materiałów elektrodowych na bazie pianki niklowej do anodowego generowania tlenu (OER): [publikacja II – *Kinetics of oxygen evolution reaction on nickel foam and platinum-modified nickel foam materials in alkaline solution* i publikacja III – *Enhancing the Effectiveness of Oxygen Evolution Reaction by Electrodeposition of Transition Metal Nanoparticles on Nickel Foam Material*],

3. Budowa innowacyjnego, laboratoryjnego elektrolizera wody alkalicznej w stosie: [publikacja IV – *An Innovative 500 W Alkaline Water Electrolyser System for the Production of Ultra-Pure Hydrogen and Oxygen Gases*].

Rozdział 5 – Materiały i metody zawiera wszystkie szczegóły dotyczące przygotowania niklowych elektrod piankowych, ogniwa elektrochemicznego, roztworów elektrolitów oraz techniki doświadczalnych stosowanych na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej. Zostały one wyczerpująco opisane w odpowiednich publikacjach, na których opiera się ta dysertacja (Publikacje I do IV). Informacje zawarte w rozdziale 5 są jedynie uzupełnieniem informacji i ogólnych zasad, które zostały zastosowane w tej pracy.

Techniki zastosowane w realizacji pracy doktorskiej to: elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) określająca szybkości i mechanizmy różnych procesów elektrodowych zachodzących na granicy faz elektroda-elektrolit; cykliczna woltametria wykorzystywana do dostarczania informacji o procesach redukcji i utleniania zachodzących na powierzchni

elektrody pracującej; 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. Ponadto skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM): – wszechstronna, nieinwazyjna technika spektroskopii instrumentalnej oraz spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDX) jako nieinwazyjna metoda spektroskopii analitycznej (zwykle w połączeniu z SEM) stosowana do identyfikacji i ilościowego oznaczania składu pierwiastkowego próbek. Chromatografia gazowa (GC) wykorzystywana do wykrywania różnych składników, pozostałości lub zanieczyszczeń w wysoce złożonej mieszaninie, w tym przypadku w stanie gazowym.

Podstawowy materiał katalityczny i jego modyfikacje oraz wspomagające elektrolity zostały przygotowane przez rozpuszczenie odczynników chemicznych w ultraczystej wodzie generowanej przez system oczyszczania wody. Zastosowano Direct-Q3® Ultraviolet (UV) firmy Millipore i system Spring 30s firmy Hydrolab. Szczegółowe informacje na temat procedur przygotowania elektrokatalizatorów można znaleźć w monotematycznym spisie publikacji.

Przedstawione materiały i metody w rozdziale piątym jak i w cyklu oryginalnych artykułów naukowych wykorzystanych do stworzenia tego doktoratu w pełni stanowią podstawę do jego realizacji. Ponadto w jednoznaczny sposób, umożliwiły Autorowi wykonać i skutecznie ocenić jakość przeprowadzonych eksperymentów. Potwierdzeniem tego są również publikacje w renomowanych czasopismach naukowych.

Autor dysertacji, w rozdziale 6 - *Wyniki i dyskusja*, 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 Doktoranta i Jego krytycznym podejściu do swoich eksperymentów. Efektywność wydzielania wodoru (HER) oraz wydzielania tlenu (OER) to zachodzące równolegle procesy podczas elektrolizy. Autor zastosował innowacyjne, aktywne elektrokatalitycznie i stosunkowo niedrogie materiały elektrodowe w celu wykorzystania ich w laboratoryjnym układzie elektrolizera wody alkalicznej.

Podrozdział 6.1. – *R*eakcja wydzielania wodoru zawiera charakterystykę impedancyjną katodowego generowania wodoru na elektrodach z pianki niklowej i pianki niklowej modyfikowanej irydem. Stosowanie przyjętej metodyki badań dało Autorowi możliwość porównania swoich istotnych wyników eksperymentów z literaturą przedmiotu. Osiągnięte

parametry zostały przedstawione w tabelach i wykresach w sposób czytelny i interpretacyjnie jednoznaczny. Powyższa tematyka została zawarta w publikacji I – *Hydrogen Evolution Reaction on Iridium-Modified Nickel Foam Surfaces*.

Podobnie, Doktorant przedstawił swoje usprawnienia w podrozdziale traktującym o reakcji wydzielania tlenu, a więc anodową reakcję półogniwową rozkładu wody. Szczegóły zostały zawarte w dwóch opublikowanych artykułach naukowych publikacja II – *Kinetics of oxygen evolution reaction on nickel foam and platinum-modified nickel foam materials in alkaline solution* i publikacja III – *Enhancing the Effectiveness of Oxygen Evolution Reaction by Electrodeposition of Transition Metal Nanoparticles on Nickel Foam Material*. Tematyka tych artykułów dotyczyła przebadana innowacyjnych materiałów anodowych w kierunku poprawy kinetyki elektrochemicznej generacji tlenu.

Publikacja II dotyczyła badań efektywności reakcji wydzielania tlenu na: otrzymanej niklowej piance, powierzchni elektrooksydowanej i platyną aktywowanych niklowych materiałach piankowych. Natomiast badanie katalizatorów OER opartych na piance niklowej opartych na modyfikacji bazowego materiału piankowego za pomocą nanocząstek kobaltu i molibdenu przedstawiono w publikacji III.

Autor przedstawił w sposób syntetyczny i kompleksowy podejście do określenia parametrów jakie wpływają na początkową i właściwą aktywność katalityczną OER. Świadczy to o świadomym oraz wielowątkowym podejściu do analizy czynników, które decydują o procesie elektrolizy. Parametry te przedstawiono na wykresach od 4 do 7 oraz tabelach od 4 do 5 w rozdziale 6.2.

Budowa innowacyjnego, laboratoryjnego elektrolizera wody alkalicznej w stosie o mocy 500 W stanowi trzeci i ostatni cel cząstkowy zrealizowanej pracy. Konstrukcja elektrolizera została oparta na innowacyjnych materiałach elektrodowych i zoptymalizowanym układzie opracowanym na podstawie wcześniejszych doświadczeń Autora. Wykonanie elektrolizera miało na celu generowanie gazów wodorowych i tlenowych o wysokiej czystości. Szczegóły konstrukcji przedstawione są w publikacji IV – An Innovative 500 W Alkaline Water Electrolyser System for the Production of Ultra-Pure Hydrogen and Oxygen Gases.

Badania stosu elektrolizera przeprowadzono dla jednostki jednoogniwowej, jak i dla stosu elektrolizera składającego się z dziewięciu ogniw elektrochemicznych połączonych szeregowo. Wnętrze wypełnione było stale recyrkulującym elektrolitem. Interpretację wyników badań oraz ich analizę przedstawiono w publikacji IV oraz dodatkowo w postaci niepublikowanych ale zawartych w pracy doktorskiej rezultatów dla jednoogniwowych ogniw elektrochemicznych. Analizy te zostały przeprowadzone dla dwóch dodatkowych zestawów

elektrod. Użyto pianki niklowej modyfikowanej irydem (katoda) oraz dwóch anod, tj. ekstensywnie elektrooksydowanych i koaktywowanych elektrod z pianki niklowej.

Bardzo interesującym w punktu widzenia komercjalizacji było przeprowadzenie eksperymentów w skali technicznej wieloogniwowego stosu elektrolizera o mocy nominalnej 500 W. Badania te wraz z wynikami przedstawiono dla okresów: 24-godzin oraz rozszerzone - 7-dniowe. Podczas ciągłej pracy systemu elektrolizera wygenerowano gazy H_2 i O_2 o czystości na poziomie odpowiednio 99,88% i 99,59%. Świadczy to dobitnie o fakcie poprawnego zrealizowania postawionych celów w pracy doktorskiej.

Przeprowadzone kompleksowo i wnikliwie eksperymenty z udziałem laboratoryjnego elektrolizera wody alkalicznej w celu uzyskania czystego wodoru i tlenu dowodzą, że warsztat badawczy Doktoranta jest dojrzały i mocno osadzony w realiach wykonywanych eksperymentów. Wynika to nie tylko ze stwierdzenia suchych faktów, ale również z wyjaśnienia dlaczego dane zjawisko zachodzi i co go ogranicza.

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, których celem będzie optymalizacja parametrów pracy elektrolizera - między innymi: skład elektrolitu, szybkość i temperatura recyrkulacji oraz maksymalne napięcie robocze. Autor, co jest warte podkreślenia, planuje kontynuację prac badawczych związanych z elektrochemią stosowaną, elektrochemiczną generacją gazów wodorowych i tlenowych z wykorzystaniem innowacyjnych materiałów bazowych i nowatorskimi nanocząstkami katalitycznymi HER i OER.

4. Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorska ze względu na oryginalny charakter, walory poznawcze i wartość utylitarną oceniam bardzo pozytywnie. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Mateusza Łuby pt. „The process of alkaline water elektrolysis for the production of ultra-pure hydrogen and oxygen gases for PEM fuel cells applications" 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 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016r. 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 Łuby wnioskuję o wyróżnienie jego pracy.

Dr hab. inż. Hubert Latała, prof. URK