

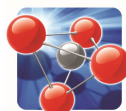
Dr hab. Małgorzata Jakubowska, prof. AGH
Email: jakubows@agh.edu.pl
tel. 12 617 33 83 lub 507 825 755

Kraków 31.01.2020 r.

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Saletnik pt. „Badanie i modelowanie matematyczne procesów elektrochemicznego osadzania i współosadzania metali”, wykonanej pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Przemysława Saneckiego, prof. PRz oraz promotora pomocniczego dr hab. inż. Piotra Skitała z Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej

Fizykochemiczne deterministyczne modele procesów elektrodowych w układach jedno- i wieloskładnikowych są obecnie ważnym narzędziem w badaniach i pozwalają na lepsze zrozumienie natury zjawisk elektrochemicznych. Modele tego typu, wykorzystując zaimplementowane funkcje wielu zmiennych, opisujących m.in. procesy przeniesienia ładunku, transportu masy czy adsorpcji na powierzchni elektrody pracującej, pozwalają na ukierunkowane poszukiwanie rozwiązań różnych problemów. Taka strategia badań ma charakter uniwersalny, czyli pozwala na przeprowadzenie szeregu złożonych eksperymentów symulacyjnych o różnym charakterze w zdyskteryzowanej przestrzeni i czasie. Jednak w każdym konkretnym przypadku model musi zostać ściśle zdefiniowany z uwzględnieniem charakterystyki badanego układu. Wiarygodność uzyskiwanych wyników zdeterminowana jest wieloma czynnikami, do których należy m.in. implementacja odpowiednich równań odzwierciedlających zależności fizykochemiczne w układzie, wymagany przeważnie obszerny zakres danych wejściowych a także wybór optymalnych parametrów modelu. Możliwości obliczeniowe stosowanych obecnie komputerów i dostępność odpowiedniego oprogramowania wspierają to podejście, gdyż wystarczają do rozwiązania wielu problemów spotykanych w praktyce.



Jednym z takich problemów jest zagadnienie badania oraz modelowania osadzania metali z jednego roztworu w układzie wieloskładnikowym, podjęte przez Doktorantkę. Rozwiązanie tego zadania jest interesujące ze względu na wiele praktycznych aplikacji procesu elektrolitycznego powlekania powierzchni metalami we współczesnej technice. Z wymienionych powodów wybór tematyki badań, która łączy aspekt symulacji komputerowej oraz doświadczeń elektrochemicznych w monitorowaniu oraz ocenie procesu osadzania metali należy uznać za w pełni uzasadniony. Działania prowadzone przez Doktorantkę wskazują na szerokie możliwości wykorzystania zaproponowanej strategii do optymalizacji procesu współosadzania metali w kontekście ich nie do końca poznanego mechanizmu, w tym także do poszukiwania efektów katalitycznych.

Mgr inż. Anna Dorota Saletnik, realizując rozprawę doktorską, uczestniczyła w pracach zespołu kierowanego przez dr hab. inż. Przemysława Saneckiego, prof. PRz, od wielu lat specjalizującego się w zagadnieniach modelowania procesów elektrodowych, a także rozwiązywaniu praktycznych problemów, w których strategia badań wykorzystująca wyniki symulacji komputerowej odgrywa istotną rolę. Zespół posiada w tym zakresie szereg niekwestionowanych osiągnięć oraz ugruntowaną reputację w środowisku naukowym.

Omówienie rozprawy doktorskiej

Obszerna rozprawa doktorska obejmująca 123 strony tekstu, w tym 7 tabel oraz 51 rysunków i wykresów, została przygotowana w typowym układzie, z podziałem na część literaturową i badawczą. Opracowanie zawiera krótkie streszczenia w języku polskim i angielskim, listę stosowanych skrótów, a także spis dorobku naukowego Doktorantki. Poszczególne rozdziały opracowania są logicznie powiązane, a ich umieszczenie w rozprawie jest w pełni uzasadnione.

Główną osią wielowątkowego wstępu literaturowego, opartego na 97 cytowaniach są zagadnienia teoretyczne istotne w symulacyjnym oraz doświadczalnym opisie, badaniu oraz optymalizacji procesów elektroosadzania metali. Autorka na początku przedstawiła podstawy kinetyki reakcji elektrodowych, zagadnienia transportu masy oraz wpływ zjawisk na powierzchni na przebieg analizowanych procesów. Podanie odpowiednich zależności pozwoliło dalej na zdefiniowanie modelu adekwatnego do rozwiązywanego zadania. Autorka zaprezentowała ogólne spojrzenie na techniczny i elektrochemiczny problem elektroosadzania metali, a następnie przedstawiła kontekst szczegółowego zagadnienia współosadzania bizmutu, ołowiu i kadmu oraz niklu z kobaltem, którym się zajmowała. Podkreśliła aplikacyjny charakter podjętych badań, ze szczególnym uwzględnieniem aspektu optymalizacyjnego, który może być efektywnie realizowany z zastosowaniem podejścia obliczeniowego. Chcę zwrócić także uwagę na poznawczy aspekt rozważań dotyczących kinetyki oraz mechanizmu procesu elektrokryształizacji, istotnego z punktu widzenia elektroosadzania metali. Autorka w części literaturowej dysertacji zaprezentowała zastosowane strategie badań symulacyjnych oraz eksperymentalnych, w tym typową dla rozwiązywanych

problemów technikę woltamperometrii cyklicznej (CV). Lektura wstępu literaturowego pozwala na stwierdzenie, że zgodnie z wymogami ustawowymi Autorka wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie, w której prowadzi badania. Uzasadnia także w wyczerpującym zakresie wagę podjętej tematyki.

Część badawcza pracy łączy aspekty opisu eksperymentów numerycznych oraz doświadczeń elektrochemicznych. Podstawowym założeniem, jakie zastosowała w symulacji procesu współosadzania metali, było wykorzystanie modelu dwupłatowego. Do opisu zachodzących zjawisk zastosowała równanie Butlera-Volmera, prawa Ficka oraz izotermę adsorpcji wielowarstwowej BET, która pozwala na modelowanie procesu tworzenia się powłoki na powierzchni elektrody lub wcześniej osadzonych warstwach. Implementacja w środowisku obliczeniowym m.in. układu równań różniczkowych cząstkowych, odpowiadających poszczególnym indywidualom chemicznym, umożliwiła symulację rozkładu stężeń badanych substancji w czasie oraz w różnych odległościach od powierzchni elektrody. Uzyskane wyniki zostały przeliczone na zależność prądu od potencjału, typowego dla techniki CV. Otrzymane krzywe symulacyjne Autorka porównała z przebiegami eksperymentalnymi, rejestrowanymi dla różnych prędkości skanowania na elektrodzie z węgla szklanego, w środowisku azotanu(V) potasu lub buforu octanowego. Powyższa strategia symulacyjna i eksperymentalna zastosowana została do badania współosadzania dwóch metali, tj. bizmutu i ołowiu, z uwzględnieniem różnych stężeń bizmutu przy stałym stężeniu ołowiu, a następnie trzech metali, tj. bizmutu, ołowiu i kadmu, także z uwzględnieniem ich różnych relacji stężeń. Doktorantka prowadziła obliczenia z wykorzystaniem środowiska *ESTYM_PDE*, po wprowadzeniu uzasadnionego uproszczenia równań opisujących zastosowane modele. Zaproponowane podejście pozwoliło także na określenie wartości parametrów kinetycznych obserwowanych procesów elektrodowych. Dalej Autorka badała wpływ poszczególnych parametrów kinetycznych na model. Badania te wykonała w ten sposób, że celowo modyfikowała wartości parametrów kinetycznych i porównywała kształt woltamperogramów cyklicznych z tymi, które zostały obliczone dla parametrów bez modyfikacji, podanych w tabelach 3 i 4. Istotne, że w tym obszernym eksperymencie obliczeniowym, w każdym kroku modyfikowała wartość tylko jednego parametru, co pozwoliło na ich niezależną ocenę. W efekcie uzyskała wiele interesujących wniosków, które można bezpośrednio interpretować w kontekście rozwiązywanego zadania, czyli badania procesu współosadzania metali. Omawianie wątku dotyczącego badania układu trzech kationów kończy rys. 32, na którym zestawiono profile składu warstwy metalu oraz woltamperogram CV, który jeszcze raz potwierdza prawidłowość przyjętej strategii badań oraz uzyskanych efektów.

Kolejny problem, jakim zajęła się Doktorantka to zagadnienie chemicznego i elektrochemicznego osadzania niklu na podłożu katody miedzianej lub stalowej, a także współosadzania niklu z kobaltem. Badania porównawcze i optymalizacyjne procesu osadzania tych metali prowadziła stosując trzy techniki eksperymentalne dedykowane do elektroosadzania powłok, tj. woltamperometrię cykliczną,

chronopotencjometrię, chronoamperometrię oraz dokonując modyfikacji parametrów fizykochemicznych procesów. W szerokim zakresie optymalizowała skład oraz parametry fizykochemiczne kąpieli, z których osadzano metale, parametry operacyjne metod oraz wpływ różnych stężeń typowego dodatku tj. benzenosulfonianu sodu (SDS). W finalnym etapie tych badań dokonała oceny chropowatości powłok, a także wykorzystując różne strategie analityczne (GD-OES, XRF, SEM-EDS), wykonała oznaczenie składu chemicznego uzyskanych warstw. Ten rozdział raportu z badań zilustrowany został licznymi zdjęciami mikroskopowymi, które pozwoliły na jednoznaczną interpretację uzyskanych efektów i umożliwiły ocenę jakości oraz morfologii osadzonych powłok.

Ocena pracy

Przechodząc do oceny pracy chcę podkreślić, że jest to wartościowa rozprawa naukowa, która posiada wiele aspektów nowości. Autorka efektywnie wykorzystwała aktualny stan wiedzy na temat modelowania procesów elektrodowych i aplikacji tego podejścia w rozwiązywaniu praktycznych problemów inżynierskich, a także dostępny warsztat badawczy. W swoich pracach wykazała potrzebę porównania wyników uzyskanych z wykorzystaniem symulacji komputerowej z konwencjonalnymi badaniami referencyjnymi. Zaobserwowane zależności umożliwiły sformułowanie wniosków ważnych z punktu widzenia optymalizacji procesu elektrochemicznego współosadzania metali. Chociaż rozprawa jest wielowątkowa, w spójny i klarowny sposób prezentuje cele, narzędzia i metodologię badań, wyniki oraz wnioski.

Odnosząc się do sposobu redakcji pracy chcę podkreślić, że ma ona czytelny układ, powiązane ze sobą zagadnienia opisane są na podobnym poziomie szczegółowości. Logiczna kolejność prezentacji kolejnych wątków umożliwia odtworzenie strategii prowadzonych badań. Sformułowane wnioski potwierdzają właściwe zaplanowanie i przeprowadzenie eksperymentów. Doktorantka zaprezentowała adekwatne do omawianych zagadnień rysunki i tabele, które często powstały jako efekt wieloetapowej interpretacji uzyskiwanych wyników. Zwróciłam uwagę m.in. na rys. 18 i 27 prezentujące w zwarty sposób katalityczny wpływ bizmutu na proces osadzania ołowiu lub kadmu i ołowiu, które powstały jako efekt obszernej serii eksperymentów. Liczba drobnych pomyłek i nieściśłości zauważonych w tekście dysertacji jest niewielka. Zauważyłam drobny błąd we wzorze (22), tj. rozwinięcie w szereg Maclaurena; brak jednostek w tabeli 6; czy brak odwołania do opublikowanych już prac, przy prezentacji wielu rysunków. W tym kontekście proszę o wyjaśnienie oznaczeń Γ_{Bi} , $\Gamma_{Bi,s}$, $\Gamma_{Bi,s1}$ na str. 58 i 60, odnoszących się do stężenia powierzchniowego bizmutu. Stronę formalną pracy oceniam zatem jako prawidłową, odpowiadającą wymogom stawianym rozprawom naukowym.

Przechodząc do oceny całości dokonania naukowego, a w szczególności podjętych badań, uważam, że należy docenić działania Doktorantki odbywające się na kilku płaszczyznach, tj. wiedzę dotyczącą procesów fizykochemicznych przebiegających podczas współosadzania metali, w zakresie umożliwiającym

definiowanie oraz implementację modeli symulacyjnych, rozumienie numerycznych aspektów modelowania polegającego przede wszystkim na poszukiwaniu rozwiązania układów równań różniczkowych cząstkowych, umiejętność właściwej interpretacji uzyskanych wyników numerycznych i odniesienia uzyskanych efektów do zależności otrzymanych podczas odpowiednio zaprojektowanych doświadczeń, kompetencje w zakresie prowadzenia eksperymentów elektrochemicznych oraz badań porównawczych z wykorzystaniem różnych metod analizy składu oraz powierzchni. Do listy osiągnięć Doktorantki należy zaliczyć umiejętność uporządkowanej i zwartej prezentacji uzyskanych efektów w formie artykułów w wysoko punktowanych czasopismach.

Po zapoznaniu się z całością rozprawy można stwierdzić, że Autorka podjęła się rozwiązania kilku głównych problemów. Do istotnych osiągnięć, które posiadają aspekt nowości zaliczam, po pierwsze, opracowanie kompletnej strategii symulacyjnego modelowania procesów elektrodowych w kontekście współosadzania metali, z uwzględnieniem modelu dwupłatowego. Szczególnie należy docenić umiejętne rozwiązanie tego problemu w przypadku trzech metali obecnych w układzie, tj. bizmutu, ołowiu oraz kadmu. Znaczna liczba równań, w tym część w dwóch wariantach ze względu na uwzględnienie osadzania na powierzchni elektrody lub na warstwie metalu, a także poszczególnych etapów wymiany jednego elektronu oraz zjawisk adsorpcyjnych, skutkowałą koniecznością zdefiniowania i implementacji złożonego modelu. Uzyskane wyniki można uznać za poprawne, gdyż zostały zweryfikowane eksperymentalnie, a sygnały symulacyjne w satysfakcjonujący sposób odzwierciedlają katodowe piki dyfuzyjne oraz anodowe piki adsorpcyjne, a także pętlę histerezy w przebiegu katodowym. Analiza krzywych pozwala na zaobserwowanie katalitycznego wpływu bizmutu, a zastosowanie różnych stężeń poszczególnych metali oraz szybkości polaryzacji zmieniających się w szerokim zakresie potwierdza ten efekt. Interesujące są wnioski sformułowane przez Doktorantkę, dotyczące relacji pomiędzy stałymi szybkości reakcji elektrodowej na pierwszym i drugim płacie ($^2k \gg ^1k$) dla bizmutu, ołowiu i kadmu, które pozwoliły na potwierdzenie efektu elektrokatalitycznego. To ważny element rozprawy, który pozwolił do sformułowania wniosków o charakterze aplikacyjnym, tj. stwierdzenie, że obecność bizmutu przyspiesza osadzanie ołowiu i kadmu o dwa rzędy wielkości. Doktorantka zauważyła także, że w przypadku obecności trzech kationów w roztworze, istotna jest rola jednego katalizatora, którym w prowadzonych badaniach był bizmut. Kontynuując główny wątek badań dotyczący współosadzania metali potwierdziła, że kilkuprocentowy dodatek jonów kobaltu w słabo alkalicznej kąpeli zawierającej nikiel katalizuje nanoszeniu niklu i ma wpływ na ograniczenie wydzielania wodoru. W efekcie strategia ta prowadzi do uzyskania powłok o zadowalających parametrach. Chcę zwrócić uwagę, że oprócz badań symulacyjnych Autorka zastosowała wiele technik eksperymentalnych, tj. elektrochemicznych, badania składu oraz powierzchni. Ten aspekt ma także wpływ na moją wysoką ocenę działań Kandydatki do stopnia doktora. Nieliczne drobne

pomyłki nie mają wpływu na wysoką ocenę merytorycznego aspektu podjętych badań i rozprawy.

Oceniając dorobek naukowy Doktorantki należy także podkreślić, że jest Ona współautorem sumarycznie czterech prac o łącznej punktacji IF wynoszącej 8,311, pięciu wystąpień na konferencjach krajowych a także trzech rozdziałów w monografiach.

W kontekście pracy Autorki chcę sformułować pytania, które mogą być wstępem do dyskusji nad tezami rozprawy. 1) Proszę o podanie, jakie wartości startowe były przyjmowane w badaniach symulacyjnych i w jaki sposób je ustalano. Czy były wykonywane obliczenia przy założonej różnej rozdzielczości w czasie i przestrzeni? 2) Prezentując wartości ASD czy ASD_{st} Doktorantka konsekwentnie pomija jednostkę, chociaż są to wartości mianowane. Jaki był cel takiej formy przedstawienia zgodności kształtu krzywych? 3) Czy wyniki badań współosadzania metali na podłożu elektrody z węgla szklatego będą miały zastosowanie w przypadku współosadzania na powierzchni metalicznej (innej niż osadzone metale)?

Posumowanie recenzji

Podsumowując można stwierdzić, że zgodnie z wymogami ustawowymi oceniana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a Doktorantka posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy badawczej. Praca przedstawia dużą wartość pod względem poznawczym, wnosi elementy nowości w dziedzinie badań symulacyjnych i eksperymentalnych w zakresie elektrochemicznego współosadzania metali. W świetle obowiązujących przepisów spełnia ona wymagania merytoryczne i formalne kryteria określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65 poz. 595 z późn. zm.) oraz w Rozp. Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z 30.09.2016 poz. 1586). Z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Doroty Saletnik do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie biorąc pod uwagę istotne elementy nowości naukowej, duży potencjał innowacyjny uzyskanych wyników, dorobek publikacyjny Doktorantki wnioskuję, aby Rada Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Rzeszowskiej podjęła dodatkową uchwałę o wyróżnieniu tej rozprawy doktorskiej.

