



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Wydział Chemii,

Katedra Chemii Analitycznej

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3

20-031 Lublin

Tel. +48 81 537 5592

Fax: +48 81 533-33-48

e-mail: mkorolcz@poczta.umcs.lublin.pl



Prof. dr hab. Mieczysław Korolczuk

Lublin, 03.02.2020

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Saletnik pt. **Badanie i modelowanie procesów elektrochemicznego osadzania i współosadzania wybranych metali** wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza pod kierunkiem dr hab. Przemysława Saneckiego prof. PRz jako promotora i dr inż. Piotra Skitała jako promotora pomocniczego

Elektrochemiczne osadzanie metali jest szeroko wykorzystywane na skalę przemysłową zarówno w celu ochrony przed korozją, jak i w celach dekoracyjnych. Osadzanie metali dokonywane jest na różnych podłożach, a sam proces powinien prowadzić do uzyskania powłok dobrze przylegających do tych podłoży. W literaturze można znaleźć wiele procedur osadzania metali z podaniem składu kąpeli i warunków osadzania. Tematowi temu poświęcone są również podręczniki. Dąży się jednak do tego, by do określonych zastosowań opracowywać nowe kąpeli i warunki elektroosadzania metali, biorąc również pod uwagę koszty związane z otrzymaniem nowych powłok.

Elektroosadzanie i roztwarzanie metali jest z kolei wykorzystywane w chemii analitycznej, a dokładniej w metodzie woltamperometrii strippingowej. Zastosowanie tej metody nie jest tak powszechne, jak metod spektroskopowych, ale biorąc pod uwagę niskie granice wykrywalności osiągane w tej metodzie, możliwość bezpośredniego prowadzenia specjacji jonów metali oraz możliwość miniaturyzacji aparatury i zastosowania jej w warunkach polowych, metoda ta jest dość często wykorzystywana w chemii analitycznej.

Praca doktorska mgr inż. Doroty Saletnik dotyczy badania i modelowania procesów elektrochemicznego osadzania metali, a więc jak wspominałem wcześniej, procesów ważnych w przemyśle i w chemii analitycznej.

We wstępie pracy Doktorantka zaznaczyła, że pełny opis rzeczywistych układów może być skomplikowany i dlatego w praktyce, aby opisać układ i przewidywać jego funkcjonowanie do opisu wybiera się tylko najważniejsze parametry charakteryzujące układ, i tylko te parametry uwzględnia się przy modelowaniu. W dalszej części wstępu Autorka wyjaśniła, dlaczego w swoich badaniach i procesie modelowania zajęła się elektroosadzaniem i roztwarzaniem metali,

zaznaczając między innymi, że właściwości stopów uzyskanych na drodze elektroosadzania mają korzystniejsze właściwości niż pojedyncze metale i stopy metalurgiczne. Doktorantka zaznaczyła także, że złożoność i trudność teoretycznego opisu procesu współosadzania metali sprawia, że konieczne jest opracowanie odpowiedniego modelu matematycznego, który pozwoli na przeprowadzenie symulacji komputerowych badanego procesu.

Doktorantka dokonała analizy opisanych w literaturze modeli matematycznych dotyczących procesów elektrodowych metali i stwierdziła, że dotychczas nie opisano w literaturze modeli elektroredukcji jonów metali z mieszanin wieloskładnikowych. Ponadto opisane w literaturze modele nie uwzględniały zmiany stanu powierzchni w trakcie procesu elektroosadzania. Taką zmianę powierzchni elektrody uwzględnia model dwupłatowy, który Doktorantka wybrała do swoich badań.

Po wstępie Doktorantka sformułowała cel swojej pracy, który obejmuje zbadanie oraz przeprowadzenie modelowania matematycznego dwóch ważnych procesów wymienionych we wstępie, a mianowicie procesu współosadzania/roztwarzania metali na elektrodzie z węgla szklanego w obecności jonów Bi^{3+} i jonów innych metali oraz procesu elektroosadzania powłok niklowych na podłożu ze stali oraz miedzi. Opisując cel swojej pracy Doktorantka szczegółowo określiła zakres planowanych badań.

Część literaturową Doktorantka rozpoczęła od opisu matematycznego kinetyki procesów elektrodowych, podając zarówno równanie Butlera-Volmera określające ogólną charakterystykę prądowo-potencjałową oraz uproszczone zależności, które mogą być zastosowane tylko w określonych warunkach. Dalej zaznaczyła, że na szybkość procesu elektrodowego wpływa również transport masy przedstawiając schemat, z którego wynika, że w rozważaniach powinny być brane pod uwagę dwa czynniki, a mianowicie transport substratu do powierzchni elektrody oraz odprowadzenie produktu reakcji do głębi roztworu. Następnie Doktorantka podała równanie Nernsta-Plancka uwzględniające wszystkie trzy rodzaje transportu: dyfuzyjny, migracyjny i konwekcyjny. Doktorantka zaznaczyła, że wyeliminowanie jednego lub dwóch rodzajów transportu znacznie upraszcza opis kinetyki badanego układu. Podała przykłady procesów elektrodowych, gdzie można wykluczyć transport konwekcyjny i transport migracyjny. Ostatni wspomniany rodzaj transportu można praktycznie wyeliminować stosując duży nadmiar elektrolitu podstawowego w stosunku do stężenia depolaryzatora. Zatem do opisu transportu można zastosować prawa Ficka dotyczące transportu dyfuzyjnego. Kolejnym rozpatrywanym przez Doktorantkę parametrem wpływającym na kinetykę procesów elektrodowych jest adsorpcja. Do opisu procesu adsorpcji w wybranym modelu dwupłatowym wybrała model izotermi adsorpcji wielowarstwowej BET. Wybór ten uzasadniła tym, że grubość osadzonego

metal zmienia się w procesie elektrolizy i nie można wybrać modelu opisującego adsorpcję jednowarstwową.

W następnej kolejności Doktorantka opisała podstawowe układy elektrochemiczne i metody stosowane do ich badania. Autorka podzieliła układy elektrochemiczne na dwie grupy, zaznaczając, że problem, którym planuje się zajmować czyli redukcją jonów metali w układzie wieloskładnikowym to układ z drugiej wymienionej grupy. Schemat reakcji w takim układzie przedstawiła na rys. 3.

Następnie Doktorantka zaznaczyła, że wiele informacji o przebiegu reakcji w układzie wieloskładnikowym można uzyskać stosując następujące techniki badawcze: woltamperometrię cykliczną, chronopotencjometrię oraz chronoamperometrię. Autorka opisała sposób pomiaru z wykorzystaniem tych metod z ilustracją w formie schematów. Podała także równania opisujące otrzymywany sygnał.

Autorka poświęciła wiele uwagi opisowi elektroosadzania metali, a więc tematyce, którą bezpośrednio zajmowała się wykonując zaplanowane doświadczenia. Na rys. 7 i 8 Doktorantka przedstawiła trafną ilustrację procesu elektrokryształizacji metalu. Schematy te dokładnie opisała, w sposób przystępny nawet dla czytelnika nie zajmującego się tą tematyką. Wymieniła obszary zastosowań współosadzania metali w celach ochronnych, dekoracyjnych i w chemii analitycznej. W kolejnych podrozdziałach opisała układy współosadzania, którymi zajmowała się w części doświadczalnej. Układy te są wykorzystywane w praktyce i dlatego literatura dotycząca tych układów jest obszerna. Pierwszy układ dotyczył współosadzania bizmutu, ołowiu i kadmu. Układ ten badany był głównie z wykorzystaniem metody woltamperometrii stripingowej w celach analitycznych do określenia stężeń jonów Pb^{2+} i Cd^{2+} , a więc jonów mających niekorzystny wpływ na środowisko. Zaproponowane współosadzanie tych metali z bizmutem miało na celu wyeliminowanie rtęci wcześniej wykorzystywanej do współosadzania tych metali. Bizmut, w przeciwieństwie do rtęci, jest metalem o znacznie mniejszej toksyczności i w wielu przypadkach zastąpienie rtęci bizmutem zakończyło się sukcesem. Doktorantka opisała sposoby współosadzania metali na błoncie bizmutowej i podała, w jakich przypadkach stosuje się poszczególne sposoby.

Przedmiot kolejnego podrozdziału jest także ściśle związany z tematyką pracy i dotyczy współosadzania niklu z kobaltem. Elektroosadzanie niklu to jeden z najbardziej powszechnych procesów galwanicznych. Powłoki nikłowe mają zastosowanie w celach ochronnych i dekoracyjnych. O powszechności powłok niklowych decyduje między innymi niski koszt ich otrzymywania. W literaturze opisane są liczne kąpiele stosowane do otrzymywania powłok niklowych. Najczęściej stosowane Doktorantka wymieniła w swojej pracy zaznaczając, że najpopularniejszą kąpielą jest kąpiel Wattsa. Powłoki uzyskane z tej kąpieli mogą być

modyfikowane poprzez zmianę stosunku składników oraz poprzez zmianę parametrów elektroosadzania. Kończąc opis powłok niklowych Doktorantka zwróciła uwagę na fakt, że stopy Ni-Co posiadają dobre właściwości mechaniczne, natomiast warstwy Ni-Co charakteryzują się relatywnie dużą siłą adhezji. Ponadto dodatek Co do kąpeli działa jako środek wyblyszczający powłokę.

W ostatnim podrozdziale dotyczącym elektroosadzania metali Doktorantka wymieniła etapy tego procesu i opisała oraz przedstawiła schematycznie zaproponowane w literaturze mechanizmy formowania kryształów.

Część literaturową pracy kończy opis modelowania matematycznego procesów elektrodowych. W tym podrozdziale Doktorantka zwróciła uwagę na fakt, że przy tworzeniu modelu elektroosadzania/roztwarzania kluczowym problemem jest zmiana właściwości elektrody w trakcie trwania procesu elektrodowego. Ten problem rozwiązała w wybranych przez siebie układach.

Podsumowując, wysoko oceniam wstęp i część literaturową jako wprowadzenie do przedstawienia danych doświadczalnych prowadzących do rozwiązania postawionego problemu. Doktorantka przedstawiła również bogate i dobrze dobrane piśmiennictwo związane z tematyką rozprawy obejmujące 97 pozycji literaturowych.

W części doświadczalnej Doktorantka w pierwszej kolejności scharakteryzowała stosowane odczynniki oraz podała, w jaki sposób przygotowała roztwory stosowane do badań. Opisała i zilustrowała zdjęciami układy elektrod stosowane przy badaniu współosadzania/roztwarzania metali na elektrodzie z węgla szklistego oraz przy osadzaniu powłok niklowych. W drugim przypadku opisała szczegółowo sposób przygotowania elektrod zastosowanych do osadzania powłok i podała składy kąpeli. Tak szczegółowy opis przygotowania elektrod jest bardzo przydatny przy próbie powtórzenia doświadczeń przez inną osobę. Do badania składu powłok Doktorantka wybrała metody pozwalające na uzyskanie informacji z dużej powierzchni i metody oceny składu w mikroskali. W kolejnych zdaniach Doktorantka uzasadniła dlaczego do opisu elektroosadzania/roztwarzania wybrała model dwupłatowy. Poprawność wyboru tego modelu potwierdziła doświadczalnie na przykładzie prostego układu elektroosadzania miedzi. W przypadku wyboru modelu dwupłatowego uzyskała wyniki zgodne z doświadczalnymi uzyskanymi metodą woltamperometrii cyklicznej. Zastosowanie modelu jednopłatowego doprowadziło do wyników znacznie odbiegających od wyników doświadczalnych. Na podstawie powyższych wyników Doktorantka zdecydowała, że w dalszej części pracy wykorzysta model dwupłatowy. Przedstawiła zastosowanie tego modelu gdy w czasie t_0 w układzie są obecne dwa składniki i trzy składniki oraz równania opisujące stężenie poszczególnych form w zależności od odległości od elektrody. Przedstawiła także równania pozwalające na wyznaczenie prądów

cząstkowych oraz prądu całkowitego, co w rezultacie umożliwiło uzyskanie funkcji $f(E)$ jako wyniku rozwiązania układu równań różniczkowych. Do rozwiązania układu równań różniczkowych wykorzystano program ESTYM_PDE.

W celu porównania danych uzyskanych na drodze obliczeń z danymi doświadczalnymi Doktorantka przeprowadziła dużą liczbę pomiarów metodą woltamperometrii cyklicznej dla układu dwóch kationów Bi^{3+} i Pb^{2+} , a później dla układu trzech kationów Bi^{3+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} . Uzyskane dane eksperymentalne porównała na wykresach z danymi obliczeniowymi (teoretycznymi). Stwierdziła, że przy osadzaniu Pb w obecności Bi^{3+} występuje efekt katalityczny i efekt ten rośnie wraz ze wzrostem stężenia Bi^{3+} , a jego miarą jest przesunięcie potencjału pików katodowych ołowiu. Obecność Bi^{3+} nie wpływa natomiast na potencjał pików anodowych ołowiu. Porównanie woltamperogramów cyklicznych uzyskanych doświadczalnie i teoretycznych wykazało, że dla małych wartości zmian szybkości polaryzacji uzyskane wyniki są zbieżne i świadczą o poprawności modelu. Dla dużych wartości zmian szybkości polaryzacji uzyskane wyniki nie pokrywają się, co wskazuje na fakt, że poprawność zaproponowanego modelu jest ograniczona do małych zmian szybkości polaryzacji. Na podstawie wyniku walidacji opracowanego modelu stwierdzono, że najlepsze dopasowanie danych teoretycznych i eksperymentalnych uzyskuje się przy szybkości zmian polaryzacji 0,2 V/s. Podsumowując uzyskane wyniki Doktorantka stwierdziła, że w przypadku współosadzania Pb i Bi cały proces determinowany jest przez parametry kinetyczne osadzania bizmutu, który działa jak katalizator. Stwierdziła ponadto, że obecność Bi zwiększa szybkość osadzania Pb o ponad dwa rzędy wielkości. Wyniki dotyczące opracowanego modelu i jego walidacji dla dwóch kationów zostały już opublikowane w czasopiśmie o wysokim IF. Świadczy to o wysokim poziomie wyżej opisywanych badań. Podobne pomiary przeprowadzono także w układzie trzech kationów: Bi^{3+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} . Układ ten jest o wiele bardziej złożonym obiektem do modelowania. Doktorantka uwzględniła w tym modelu aż dziesięć indywidualów chemicznych (trzy jony metali na różnych stopniach utlenienia oraz metale), co wymagało do matematycznego opisu układu 10-ciu równań cząstkowych różniczkowych. Dotychczas nie opisano w literaturze tak złożonego modelu, uwzględniającego proces elektroosadzania w jednoczesnej obecności trzech kationów. Doktorantka przeprowadziła walidację tego modelu. Wymagało to oparcia się o większą liczbę danych doświadczalnych, a zatem i dużo większą liczbę przeprowadzonych eksperymentów. Doktorantka porównała dane obliczeniowe oraz doświadczalne i uzyskała dobrą zgodność wyników. Wzmacnia to istotnie wiarygodność zastosowanego modelu. Zaobserwowano efekt katalityczny przy osadzaniu ołowiu i kadmu oraz zależność tego efektu od szybkości zmian polaryzacji. Doktorantka porównując dane obliczeniowe oraz doświadczalne i stwierdziła ponadto, że parametry kinetyczne uzyskane pojedynczo dla poszczególnych kationów zachowują

swoją wartość także w przypadku elektroredukcji mieszaniny, co także świadczy o poprawności zastosowanego modelu dwupłatowego. Na uwagę zasługuje także fakt, że na podstawie opracowanego modelu oraz parametrów kinetycznych wyznaczonych z jego wykorzystaniem można przewidzieć skład osadzonej warstwy metalu.

Oceniając wyniki uzyskane przez Doktorantkę podczas badania procesu osadzania/roztwarzania w układach Bi^{3+} i Pb^{2+} oraz Bi^{3+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} chciałbym zaznaczyć, że ważnym osiągnięciem Doktorantki jest wykazanie, że za zaletę elektrody bizmutowej przy zastosowaniu jej do oznaczania Pb^{2+} i Cd^{2+} metodą analizy strippingowej odpowiada szybkość redukcji Pb^{2+} i Cd^{2+} w obecności Bi^{3+} . Doktorantka wykazała, że w obecności bizmutu szybkość redukcji Pb^{2+} jest ponad 2 rzędy wielkości większa niż szybkość redukcji samego Pb^{2+} . Dane literaturowe przypisują korzystne właściwości elektrody bizmutowej procesowi tworzenia się stopów „fused alloys” podobnych do tworzenia amalgamatów na elektrodzie rtęciowej (Trends Anal. Chem. 24(2005)334). Uzyskane w tej pracy informacje w sposób udokumentowany i ilościowy uzasadniają korzystne właściwości elektrody bizmutowej i uważam to za sukces Doktorantki.

Mam tylko jedno pytanie dotyczące wybrania zakwaszonego roztworu KNO_3 jako elektrolitu podstawowego dla układu Bi^{3+} i Pb^{2+} . Czy ten wybór podyktowany był faktem, by badać redukcję jonów nieskompleksowanych? Do badań w układzie trzech kationów Doktorantka wybrała już bufor octanowy najczęściej stosowany przy oznaczeniach z wykorzystaniem elektrody bizmutowej.

Drugi problem, którym zajmowała się Doktorantka dotyczył osadzania powłok niklowych. W wyniku przeprowadzonych badań Doktorantka zoptymalizowała parametry osadzania tych powłok w środowisku alkalicznym stosując różne metody prowadzenia procesu: chronopotencjometrię chronoamperometrię oraz woltamperometrię cykliczną. Autorka stwierdziła, że po wprowadzeniu do kąpeli niewielkiego dodatku jonów Co^{2+} (ok. 4%) otrzymane powłoki mają korzystniejsze właściwości, są jaśniejsze i gładsze. Ponadto rejestrując woltamperogramy cykliczne Doktorantka zaobserwowała przesunięcie potencjału pików redukcji niklu, co wskazuje na fakt, że kobalt katalizuje nanoszenie niklu. Otrzymane powłoki Doktorantka scharakteryzowała wykorzystując techniki mikroskopowe oraz metody analizy pierwiastkowej. Zbadała także chropowatość wszystkich otrzymanych powłok w zależności od warunków prowadzenia procesu osadzania i uzyskane wyniki przedstawiła w tabeli. Moim zdaniem zamieszczenie przynajmniej jednego obrazu z profilometru byłoby interesujące dla czytelnika. Doktorantka stwierdziła ponadto, że warunkiem uzyskania dobrej jakości powłok niklowych z kąpeli alkalicznych jest niewielki udział procesu redukcji jonów wodorowych, który jest efektem elektrokatalitycznego działania warstwy Ni. Wyniki dotyczące otrzymywania

powłok niklowych z kąpeli słabo alkalicznych zawierających dodatek Co^{2+} zostały opublikowane w czasopiśmie o wysokim IF, co świadczy o ich dużej wartości. Na podstawie przedstawionych danych można wnioskować, że powłoki niklowe z domieszką kobaltu mogą być wykorzystywane w praktyce.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując pragnę stwierdzić, że wszystkie zaplanowane badania zostały wykonane poprawnie. Doktorantka bardzo dobrze opanowała warsztat eksperymentalny i dobrze orientuje się w problemach związanych z modelowaniem układów elektrochemicznych dotyczących osadzania/roztwarzania oraz osadzania metali. Wyżej wymieniłem tylko dwie drobne uwagi, które nie wpływają na bardzo wysoką merytoryczną ocenę tej pracy.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą o Stopniach naukowych z dnia 14 marca 2003 roku. W związku z tym, zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Rzeszowskiej o dopuszczenie **mgr inż. Doroty Saletnik** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

