

Politechnika Częstochowska

**WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW**

Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa · tel. 343 613 888 / 343 250 713 · fax 343 613 888 · www.wip.pcz.pl

**POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA**  
**Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Katedra Chemii**

**Wniosek o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego  
w dziedzinie Nauk Technicznych w dyscyplinie Technologia  
Chemiczna**

**dr Lidia Adamczyk**

Częstochowa, marzec, 2017

## Spis treści

1. Imię i nazwisko .....	3
2. Informacje o posiadanych dyplomach, stopniach naukowych.....	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. nr 65, poz. 595 ze zm.).....	4
a. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	5
b. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego .....	6
c. Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania .....	6
4.1. <i>Informacje wstępne</i> .....	6
4.2. <i>Wstęp</i> .....	7
4.3. <i>Wprowadzenie</i> .....	9
4.4. <i>Zastosowanie złożonych warstw tlenkowych w ochronie przed korozją</i> .....	24
4.5. <i>Zastosowanie złożonych warstw tlenków metali w urządzeniach do magazynowania energii</i> .....	31
4.6. <i>Posumowanie, najważniejsze osiągnięcia naukowe</i> .....	38
4.7. <i>Krótki opis pozostałych prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora znajdujących się w bazie Journal Citation Reports</i> .....	39
4.8. <i>Literatura</i> .....	40
4.9. <i>Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt 4) opublikowanych prac naukowych</i> .....	44
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych .....	51

**1. Imię i Nazwisko:**

Lidia Adamczyk

**2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku uzyskania oraz tytuł rozprawy doktorskiej:**

- **magister**, Wyższa Szkoła Pedagogiczna (obecnie Akademia im. J. Długosza) w Częstochowie, Wydział Matematyczno - Przyrodniczy, kierunek studiów: Chemia, 1986
- Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Sanitarnej i Ochrony Środowiska, dyplom ukończenia Podyplomowego Studium z Ochrony Środowiska, 1989
- **doktor nauk technicznych** w zakresie Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej (obecnie Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów), 2006
  - Tytuł rozprawy doktorskiej: „Zastosowanie kompozytowych powłok na bazie poli(3,4–etylenodioksytiofenu) do zwiększenia odporności korozyjnej stali wysokochromowej”
  - Promotor: Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza
  - Recenzenci: Prof. dr hab. Jacek Banaś, Akademia Górniczo-Hutnicza,  
Prof. dr hab. inż. Zygmunt Nitkiewicz, Politechnika Częstochowska.

**3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:**

- Główny Specjalista w zakresie analizy chemicznej i badań elektrochemicznych, Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej (obecnie Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów), Katedra Chemii



**4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 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 ze zm.):**




a) Tytuł osiągnięcia naukowego:


Jednotematyczny cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego:

**"Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna złożonych warstw tlenkowych o określonej funkcjonalności w ochronie przed korozją oraz zdolności do elektrochemicznej konwersji i magazynowania ładunku".**

b) Wykaz prac składających się na jednotematyczny cykl publikacji:

Lp.	Autor/Autorzy, tytuł, czasopismo, data wydania strony	IF
H1	B. Kowalewska, K. Miecznikowski, O. Makowski, B. Palys, <b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza <i>Preparation and Spectroelectrochemical Characterization of Composite Films of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) with 4-(Pyrrole-1-yl) Benzoic Acid</i> , Journal of Solid State Electrochemistry (Springer), 11, 8 (2007) 1023-1030	<b>IF<sub>(2007)</sub> = 1.535</b> <b>IF<sub>(2015)</sub> = 2,327</b>
H2	 <b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza <i>Preparation and Protective Properties of Composite Films of Poly(3,4-etylenedioxythiophene) with Heteropolyanions on Stainless Steel</i> , ECS Transactions (The Electrochemical Society, USA), 13, 27 (2008) 85-93	Publikacja recenzowana
H3	D. Szymańska, I. Rutkowska, <b>L. Adamczyk</b> , S. Żołądek, P. J. Kulesza <i>Effective Charge Propagation and Storage in Hygrid Films of Tungsten Oxide and Poly(-3,4-ethylenedioxythiophene)</i> , Journal of Solid State Electrochemistry (Springer), 14, 11 (2010) 2049-2056:	<b>IF<sub>(2010)</sub> = 2.234</b> <b>IF<sub>(2015)</sub> = 2,327</b>
H4	 <b>L. Adamczyk</b> <i>Właściwości ochronne powłoki kompozytowej: poli(3,4-etylenodioksytiofen), kwas benzopirolowy oraz fosforomolibdenian niklu (Ni<sub>1,5</sub>PMo<sub>12</sub>) osadzonej na stali X20Cr13</i> . Inżynieria Materiałowa (SIGMA-NOT), 32, 4, 182 (2011) 289-293;	Publikacja recenzowana

<b>H5</b> 	<b>L. Adamczyk</b> , P.J. Kulesza <i>Fabrication of Composite Coatings of 4-(Pyrrole-1-yl) Benzoate - Modified Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene with Phosphomolybdate and Their Application in Corrosion Protection</i> , Electrochimica Acta (Elsevier), 56, 10 (2011) 3649-3655;	<b>IF</b> <sub>(2011)</sub> = <b>3,832</b> <b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = <b>4,803</b>
<b>H6</b>	<b>L. Adamczyk</b> , K. Miecznikowski <i>Solid-State Electrochemical Behavior of Keggin-Type Borotungstic Acid Single Crystal</i> Journal of Solid State Electrochemistry (Springer), 17, 4 (2013) 1167-1173	<b>IF</b> <sub>(2013)</sub> = <b>2.234</b> <b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = <b>2,327</b>
<b>H7</b>	A. Dudek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Properties of Hydroxyapatite Layers Used for Implant Coatings</i> , Optica Applicata (Institute of Physics, Wroclaw), 43, 1 (2013) 143-151	<b>IF</b> <sub>(2013)</sub> = <b>0,643</b> <b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = <b>0,637</b>
<b>H8</b> 	<b>L. Adamczyk</b> , K. Giza, A. Dudek <i>Electrochemical Preparation of Composite Coatings of 3,4-etylenodioxythiophene (EDOT) and 4-(pyrrole-1-yl) Benzoic Acid (PyBA) with Heteropolyanions</i> , Materials Chemistry and Physics (Elsevier), 144, 3 (2014) 418-424	<b>IF</b> <sub>(2014)</sub> = <b>2,259</b> <b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = <b>2,327</b>
<b>H9</b>	<b>L. Adamczyk</b> ; J. A Cox; K. Miecznikowski <i>Activation of a Pt-based alloy by a Keggin-type cesium salt of heteropolytungstate towards electrochemical oxidation of ethylene glycol in acidic medium</i> International Journal of Hydrogen Energy (Elsevier), DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.011	<b>IF</b> <sub>(2016)</sub> = <b>3,205</b>
<b>H10</b> 	<b>L. Adamczyk</b> <i>Development of copper-stabilized conducting - polymer / polyoxometalate hybrid materials for effective electrochemical charging</i> Journal of Solid State Electrochemistry (Springer), 21, 1 (2017) 211-222	<b>IF</b> <sub>(2016)</sub> = <b>2,327</b>

 Symbolem koperty oznaczono publikacje w których autorka habilitacji była autorem korespondencyjnym

**c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania****4.1. Informacje wstępne**

Moje zainteresowania naukowo-badawcze dotyczą właściwości fizykochemicznych (w tym elektrochemicznych) materiałów o potencjalnym znaczeniu dla takich technologii elektrochemicznych jak ochrona przed korozją, akumulacja ładunku w układach typu kondensatorów pseudopojemnościowych (cienkowarstwowych baterii wysokiej mocy), czy elektrootlenianie paliw organicznych w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych. W tym kontekście moja aktywność zawodowa była skierowana w ostatnich latach na badania elektrochemiczne zmierzające do opracowania stabilnych materiałów elektrodowych o pożądanej funkcjonalności, zawierających takie układy tlenkowe jak heteropolianiony molibdenu i wolframu (w postaci polikwasów lub soli), tlenki cyrkonu i glinu, polimery przewodzące [poli(3,4-etylenodiodioksytiofenu), kwasu benzopiroloowego], a nawet metale szlachetne (stopowe nanocząstki platyny). Prowadzone przeze mnie prace badawcze mają charakter podstawowy w dziedzinie fizykochemii materiałów o potencjalnym znaczeniu dla elektrochemii technicznej i inżynierii materiałowej.

Moje osiągnięcie naukowe (stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego) pod tytułem **„Otrzymywanie i charakterystyka fizykochemiczna złożonych warstw tlenkowych o określonej funkcjonalności w ochronie przed korozją oraz zdolności do elektrochemicznej konwersji i magazynowania ładunku”** obejmuje cykl 10 publikacji, z czego 8 jest pracami indeksowanymi w bazie Journal Citation Reports (czyli na tzw. Liście Filadelfijskiej). Większość prac ma charakter opracowań wieloautorskich, ale mój wkład koncepcyjny wydaje się być dominujący zarówno w świetle oświadczeń współautorów jak i faktu, że w dwóch pracach jestem jedynym, a w pięciu pracach jestem pierwszym i do tego korespondencyjnym autorem. Moje osiągnięcie naukowe jest oparte na wynikach badań własnych opublikowanych w różnych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w tym w takich czasopismach jak *Electrochimica Acta* ( $IF_{2015} = 4,803$ ), *Journal of Solid State Electrochemistry* ( $IF_{2015} = 2,327$ ), *Materials Chemistry and Physics* ( $IF_{2015} = 2,259$ ), *Optica Applicata* ( $IF_{2015} = 0,637$ ) czy też *International Journal of Hydrogen Energy* ( $IF_{2015} = 3,205$ ). Część wyników badań wchodzących w skład osiągnięcia naukowego została opisana w czasopiśmie *ECS Transactions* (publikującym w trybie przyspieszonym istotne osiągnięcia

naukowe przedstawiane na dorocznych zjazdach amerykańskiego towarzystwa elektrochemicznego Electrochemical Society), oraz w czasopiśmie Inżynieria Materiałowa o zasięgu krajowym (znajdującym się z liczbą 13 punktów na liście Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego) wydawanym przez SIGMA-NOT przy współudziale Polskiego Towarzystwa Materiałoznawczego.

Wprawdzie wymieniony jednotematyczny cykl publikacji stanowi mój główny dorobek w zakresie rozprawy habilitacyjnej, to w niektórych przypadkach odwołuję się również do osiągnięć i wyników badań własnych zawartych w moich innych publikacjach. Mój całkowity dorobek obejmuje 22 prace (w tym pięć przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora) opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, które znajdują się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Moje prace były cytowane przez innych badaczy (ponad 262 cytowań), mój indeks Hirsha wynosi 8, a całkowity współczynnik oddziaływania czasopism, w których były opublikowane jest na poziomie bliskim 51. Ponadto opublikowałam 34 prace nieindeksowane w systemie JCR, ale recenzowane i znajdujące się w części B listy czasopism Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w tym w Ochronie przed Korozją (liczba punktów: 12) i Inżynierii Materiałowej (liczba punktów: 13). Jestem też współautorem jednego rozdziału w monografii o zasięgu międzynarodowym wydanej przez amerykańskie towarzystwo Electrochemical Society, a także współautorem czterech monografii o zasięgu krajowym (Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej).

#### **4.2. Wstęp**

Tematyka mojego osiągnięcia habilitacyjnego dotyczy problematyki z pogranicza chemii materiałów, elektrochemii i inżynierii materiałowej, a konkretnie badań elektrochemicznych, mikroskopowych (SEM, AFM), spektroskopowych (IR), strukturalnych (XRD) czy morfologicznych, zmierzających do przygotowania nowych materiałów (w tym układów organiczno-nieorganicznych) o wysokiej trwałości fizykochemicznej i wykazujących się szybką dynamiką transportu ładunku, właściwościami ochronnymi (przed korozją stali), zdolnością do akumulacji ładunku (w układach kondensatorowych), a także właściwościami elektrokatalitycznymi w procesach elektrotleniania paliw organicznych (o potencjalnym znaczeniu w technologii niskotemperaturowych ogniw paliwowych). Celem tych badań było między innymi zastosowanie nowych materiałów wykazujących zarówno odpowiednie właściwości membranowe (kationowymienne, raczej niż anionowymienne, w ten sposób

utrudniając dostęp jonów chlorkowych powodujących korozję wżerową), dobre przewodnictwo jonowe jak i przewodnictwo elektronowe uzyskane na bazie polimeru przewodzącego i polioksometalanów), właściwości redoks sprzyjające odwracalnej akumulacji ładunku czy aktywacji nanocząstek katalitycznych. Ponadto moje działania zmierzały do lepszego zrozumienia mechanizmów działania poszczególnych składników w kontekście poprawy stabilności oraz dynamiki transportu ładunku. W swoich pracach zwróciłam uwagę na fakt, że mając na względzie niektóre zastosowania praktyczne, przykładowo ochronne, wobec implantów tytanowych w medycynie, konieczne było dobranie materiałów tlenkowych nie posiadających właściwości toksycznych (np. tlenku cyrkonu i tlenku glinu). Należy podkreślić, że zaproponowane przeze mnie układy mieszane (zwłaszcza na bazie polioksometalanów i polimerów przewodzących) charakteryzują się dużym rozwinięciem powierzchni, a efekty pojemnościowe oraz związane z tym procesy ładowania i rozładowania wydają się być odpowiedzialne za szybki transport i akumulację ładunku (istotne z punktu widzenia projektowania materiałów kondensatorowych) i stabilizację potencjału układu (ważne w ochronie przed korozją). Z moich prac jednoznacznie wynika, że procesy przeniesienia ładunku w układach zawierających heteropolizwiązki (typu Keggina) molibdenu i wolframu są szybkie i odwracalne. Z punktu widzenia metodologii elektroanalitycznej, istotnym osiągnięciem było wyznaczenie współczynników transportu ładunku i stężenia centrów redoks w modelowym polioksometalanie jakim jest pojedynczy kryształ kwasu borododekawolframowego. Ponadto zaproponowałam dwa układy (warstwy elektrodowe) o znaczeniu praktycznym zarówno do szybkiego i odwracalnego magazynowania ładunku jak i do ochrony przed korozją stali nierdzewnej w środowisku kwaśnym i agresywnym (zawierającym jony chlorkowe wywołujące korozję wżerową). Wiele uwagi poświęciłam również charakterystyce i stabilności fizykochemicznej zaproponowanych układów.

**Zasadniczym celem naukowym** przeprowadzonych przeze mnie badań było opracowanie metodologii otrzymywania nowych warstw elektrodowych złożonych z wybranych tlenków metali (heteropolikwasy typu Keggina, ich soli, tlenku wolframu oraz  $ZrO_2$ ) oraz wybranych polimerów przewodzących, scharakteryzowanie powyższych materiałów modyfikujących elektrodę zarówno od strony fizycznej jak i elektrochemicznej, przy wykorzystaniu szerokiego spektrum metod badawczych dla pełnego wglądu we właściwości materiałów, o potencjalnym ich zastosowaniu w ochronie przed korozją oraz akumulacji ładunku.



### 4.3. Wprowadzenie

W mojej działalności obejmującej cykl publikacji stanowiących osiągnięcia naukowe wchodzące w skład postępowania habilitacyjnego zajęłam się **problematyką poszukiwania nowych złożonych warstw tlenkowych, optymalizacją metodologii ich wytwarzania, scharakteryzowaniem ich od strony fizycznej (struktura, budowa) jak i elektrochemicznej (zdolność do przewodzenia prądu, magazynowania ładunku elektrycznego, czy zdolność do szybkich reakcji redoks zachodzących w warstwach tych materiałów) o potencjalnym ich zastosowaniu w ochronie przed korozją oraz magazynowaniu energii [H1-H10].**

W okresie ostatnich kilkunastu lat obserwowany jest wzrost zainteresowania wytwarzaniem, charakterystyką fizykochemiczną i potencjalnym zastosowaniem warstw elektrodowych, opartych na różnego rodzaju materiałach redoks zdolnych do szybkiej akumulacji i propagacji ładunku, wysokim przewodnictwem, wysokiej trwałości mechanicznej oraz zdolnych do przeniesienia elektronu na granicy faz elektroda-roztwór.

Badania naukowe zmierzają przede wszystkim do uzyskania nowych materiałów (elektrod) charakteryzujących się nowymi cechami czy właściwościami elektrochemicznymi czy też inhibitującymi, fotochemicznymi, jonowymiennymi, a w dalszym planie na potencjalne ich wykorzystanie w praktyce. Elektrody modyfikowane uzyskuje się w wyniku chemisorpcji, tzn. kowalencyjnego związania różnych substancji, bądź też wiązania na powierzchni substratu elektrodowego trudno rozpuszczalnych układów organicznych lub nieorganicznych. Wytwarzanie warstw modyfikowanych jest celem samym w sobie, a nie produktem ubocznym jak ma to miejsce np. w procesie pasywacji elektrod. Zastosowania praktyczne warstw modyfikowanych wymagają przede wszystkim ich dużej trwałości fizykochemicznej (dobra przyczepność do podłoża, zdolność krycia powierzchni oraz zdolność do szybkiego transportu ładunku). Tego rodzaju warstwy mają duże potencjalne znaczenie aplikacyjne między innymi w korozji [1], bateriach [2], elektrokatalizie [3], ogniwach paliwowych [4], optyce [5] oraz w konstrukcji układów elektrochromowych [6]. Poprawiają one również właściwości mechaniczne i termiczne materiału elektrodowego [7]. Jednym z materiałów stosowanych do modyfikacji powierzchni są polimery przewodzące. Doniesienia literaturowe [8-9] dotyczące modyfikacji powierzchni elektrod polimerami przewodzącymi

niedomieszkowanymi wskazują na ich niezadawalającą trwałość, jak również znacznie mniejsze właściwości w ochronie przed korozją. W tym kontekście koncepcja domieszkowania heteropolikwasami o strukturze Keggina, czy też tlenkami metali (np. wolframu, molibdenu), stanowią interesującą alternatywę dla związków organicznych jako materiałów do modyfikowania powierzchni elektrod. Zaletą tych układów jest obecność centrów redoks o mieszanym i zmiennym stopniu utlenienia. Centra redoks w warstwach umiejscowione na elektrodach są zwykle w znacznym stopniu unieruchomione, co oznacza, że efektywna reakcja elektrodowa w takim układzie wymaga nie tylko szybkiego przeniesienia elektronu pomiędzy tymi centrami, ale także, dla zachowania elektroobojętności, podczas przeniesienia ładunku w warstwie, proces ten musi być jednocześnie kompensowany transportem przeciwjonu (kationu lub anionu) pomiędzy warstwą a zewnętrznym elektrolitem podstawowym. Warstwy te różnią się między sobą dynamiką przeniesienia przeciwjonu, a ruchliwość jonów w tych układach jest czynnikiem determinującym szybkość procesów redoks.

Wśród związków elektroaktywnych bardzo istotną rolę odgrywają dobrze zdefiniowane analogi tlenków wolframu - heteropolikwasy, w których występują jako klastry: tlen - metal przejściowy takich jak Mo(VI), W(VI) czy V(V), zazwyczaj na wysokich stopniach utlenienia [10-15]. Ogólny wzór heteropolianionu możemy zapisać w następujący sposób  $[X_xM_yO_z]^{n-}$ , gdzie w środku struktury znajduje się atom centralny lub atomy X. Najczęściej jest to atom fosforu lub krzemu, koordynowany tetraedrycznie atomami tlenu, otoczony od 2 do 18 połączonymi tlenem sześciowalencyjnymi atomami metali M; i zwykle są to atomy Mo lub W. Niektóre z atomów metali mogą być zastąpione atomami innych metali przejściowych takich jak V, Nb czy Fe [16-17]. Charakteryzują się one znacznym stężeniem centrów redoks o mieszanym i zmiennym stopniu utlenienia, łatwością syntezy, silną kwasowością oraz ogólną stabilnością (np. termiczną) [18-19]. Oprócz trwałości warstw z tlenkami metali na uwagę zasługuje ich łatwość przygotowania na różnych podłożach oraz możliwość prowadzenia procesów elektrochemicznych w obecności przeciwjonów i cząsteczek wody w strukturze, jak i bez kontaktu z elektrolitem podstawowym [20].

W badaniach nad elektrodami modyfikowanymi heteropolikwasami istotną rolę odgrywa od początku wyjaśnienie mechanizmu i pomiaru dynamiki przeniesienia elektronu w warstwach osadzonych na elektrodach. Heteropolikwasy są bardzo często stosowane jako modyfikatory stałych elektrod. Wykazują one również elektroaktywność bez kontaktu z fazą ciekłego elektrolitu podstawowego. Elektrochemiczne badania ciał stałych

(heteropolikwasów) mogą doprowadzić do pełniejszej charakterystyki materiałów, konstrukcji stałych baterii i sensorów nowej generacji.

Warstwy z samych heteropolikwasów nakładane metodami elektrochemicznymi na substraty elektrodowe okazały się mało trwałe. Dlatego też duże zainteresowanie budzi tworzenie warstw modyfikowanych złożonych z polimerów przewodzących i wielocentrowych związków nieorganicznych zawierających centra redoks na mieszanym stopniu utleniania, prowadzące do otrzymywania organiczno - nieorganicznych układów hybrydowych charakteryzujących się lepszą stabilnością i szybszą dynamiką propagacji ładunku [21]. Mając na uwadze powyższe informacje część moich badań naukowych skierowana była na otrzymywanie oraz charakterystykę fizykochemiczną powyższych materiałów, jak również ich zastosowanie w ochronie przed korozją, czy w magazynowaniu energii. Polimery przewodzące łączą w sobie cechy tworzyw sztucznych o przewodnictwie elektronowym typowym dla metali lub półprzewodników, ponadto są dobrymi przewodnikami jonowymi [22-23], łatwo ulegają reakcjom utlenienia i redukcji [24], a ich właściwości elektryczne i optyczne zależą od stopnia utlenienia, co stwarza możliwość do wielu potencjalnych zastosowań. Wybór poli(3,4-etylenodioksytiofenu) - PEDOT jako stosownego materiału w postaci polimeru przewodzącego był podyktowany jego wysoką stabilnością, dość niską toksycznością oraz łatwością obróbki [25-29]. Struktury PEDOT można wytwarzać poprzez oksydacyjną polimeryzację jego monomeru, 3,4-etylenodioksytiofenu (EDOT) w roztworach wodnych [30-31]. Warstwy oparte o PEDOT mogą działać jako dobre mediatory ładunków, przy czym jest mało prawdopodobna ich degradacja na skutek zanieczyszczenia różnymi odczynnikami występującymi w organicznych procesach redoks.

Pomimo dość intensywnego rozwoju tej tematyki nad wybranymi tlenkami metali, nadal wiele kwestii wymaga głębszego badania i wyjaśnienia. Mając to na uwadze, jednym z głównych celów moich badań było zaprojektowanie warstw modyfikowanych składających się z matrycy złożonej z 3,4-etylenodioksytiofenu, oraz kwasu benzopiroloowego (PyBA). Warstwy uzyskiwane z tych związków charakteryzują się o wiele większą stabilnością, silną przyczepnością do podłoża oraz jednolitą postacią. Dodatkowo, ze względu na obecność łatwo dysocjujących grup karboksylowych PyBA, warstwy te ulegają modyfikacji poprzez przyłączanie jonów dodatnich od utlenionego PEDOT-u. Wprowadzenie do układu PEDOT/PyBA [H1, H5, A34], PEDOT [H2-3,H5], wybranych tlenków metali ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $WO_3$ ) [H1-6, H8, H10, A28, A32-33] stanowiło interesującą

alternatywę dla związków organicznych jako materiałów do modyfikowania powierzchni elektrod. Oprócz trwałości, układy z heteropolikwasami typu Keggina oraz tlenkiem wolframu posiadają także inne cechy bardzo atrakcyjne z punktu widzenia możliwości ich wykorzystania. Wśród nich na uwagę zasługuje: łatwość ich przygotowania na różnych substratach elektrodowych, duża dynamika transportu ładunku, elektrochromizm i termochromizm. Wprowadzenie wielordzeniowych heteropoliokso-metalanów oraz tlenku wolframu do matrycy polimerowej PEDOT, PEDOT/PyBA pozwoliło utworzyć wytrzymałą hybrydową warstwę organiczno-nieorganiczną, w której klastery nieorganiczne poprzez oddziaływanie elektrostatyczne z PEDOT-u stabilizują cały układ, zachowując przy tym swoją integralność i elektroaktywność. Badania własności elektrochemicznych i analiza mikroskopowa tych warstw pozwoliły na potencjalne zastosowanie ich w układach do ochrony przed korozją oraz do akumulacji ładunku.

Przedmiotem moich zainteresowań było przygotowanie i scharakteryzowanie oraz zastosowanie elektrod modyfikowanych polimerami przewodzącymi oraz tlenkami metali. W toku przeprowadzonych badań naukowych opracowane zostały nowe warstwy otrzymane w wyniku łączenia materiałów organicznych (PEDOT, PEDOT/PYBA) i nieorganicznych ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ,  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ,  $Cu_{1.5}PMo_{12}O_{40}$ ,  $Ni_{1.5}PMo_{12}O_{40}$  oraz  $WO_3$ ) [**H1-6, H8, H10**, A32-34, A49].

Wytworzenie układów hybrydowych (PEDOT/PyBA, PEDOT/PyBA/heteropolikwasy oraz PEDOT/PyBA/sole polikwasów, PEDOT/ $WO_3$  oraz PEDOT/ $H_4SiMo_{12}O_{40}$ ) osadzonych na elektrodach z węglowa szklistego oraz stali X20Cr13 co pozwoliło na uzyskanie warstw charakteryzujących się wysoką trwałością fizykochemiczną, zdolnością magazynowania ładunku elektrycznego [**H1, H7**] oraz właściwościami chroniącymi przed korozją [**H2, H5**, A28, A32-34, A49].

Część publikacji wchodzących w skład mojego dorobku habilitacyjnego [**H1, H5**, A34, A49, A53], dotyczy nakładania metodami elektrochemicznymi warstw modyfikowanych i matryc polimerowych PEDOT/PyBA. Poprzez odpowiedni dobór warunków syntezy (elektrolit, rozpuszczalnik, potencjał, czas osadzania warstw, szybkość polaryzacji, stężenie poszczególnych składników roztworu modyfikującego) uzyskałam warstwy PEDOT/PyBA o optymalnych właściwościach elektrochemicznych. PEDOT jest polimerem o niskiej rozpuszczalności ( $2,1 \text{ g dm}^{-3}$ ), dlatego też woda nie jest najlepszym środowiskiem dla prowadzenia procesu [32]. Do zwiększenia koncentracji PEDOT-u i PyBA, w roztworze

modyfikującym zaproponowałam użycie substancji powierzchniowo czynnej - eteru monolaurynowego glikolu polioksyetylenowego (BRJI10), jako niejonowego surfaktantu. Dodanie surfaktantu do roztworu modyfikującego obniżało także potencjał utleniania monomeru, oraz pozytywnie wpływało na liczbę aktywnych miejsc polimeryzacji.

W pracach [H1, H5, A34, A53] przedstawiłam wyniki badań PEDOT-u domieszkowanego PyBA. Zauważyłam że związkami wykazującym dobrą adhezję do elektrod z węgla szklanego oraz stali X20Cr13, a jednocześnie niewykorzystywanym dotąd w obecności z PEDOT jest kwas benzopirolowy [33]. Uzyskiwane z tym związkami warstwy charakteryzowały się silną przyczepnością do podłoża, oraz jednorodnością. Ponadto, ze względu na obecność łatwo dysocjującej grupy karboksylowej, warstwy PyBA ulegały modyfikacji poprzez przyłączanie jonów dodatnich utlenionego PEDOT-u. Wstępne badania prowadzone metodą woltamperometrii cyklicznej pozwoliły określić optymalne warunki osadzania warstwy: czas osadzania, zakres potencjału, stężenia roztworów oraz ich skład. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że rodzaj materiału podłoża znacząco wpływa na przebieg procesu elektroosadzania w jego początkowej fazie (na węglu szklanym utlenienie monomeru następuje przy potencjale 0,65 V). Proces osadzania warstwy modyfikowanej na stali nierdzewnej X20Cr13 jest bardziej złożony, ponieważ stal nierdzewna ulega pasywacji w momencie rozpoczęcia pomiaru (-0,2 V), a obserwowany wzrost gęstości prądu przy potencjale 0,8 V może świadczyć zarówno o rozpoczęciu procesu utleniania polimeru, jak i o procesie transpasywacji stali [związanej z utlenieniem chromu  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$ ].

Z obserwacji metalograficznych, oraz z badań przyczepności warstwy do podłoża wynika, że najlepsze właściwości wykazuje warstwa o niewielkiej zawartości PyBA w roztworze modyfikującym, ponieważ kwas 4-benzopirolowy jest kwasem słabo rozpuszczalnym w zakwaszonych roztworach wodnych. Zwiększenie ilości dodawanego PyBA nie wpływa na zmiany w powłoce modyfikowanej, ponieważ nie zmienia się stężenie PyBA w roztworze (roztwór jest nasycony). Większa część cząstek PyBA pozostaje nierozpuszczona, co wpływa niekorzystnie na strukturę warstwy. Udowodniłam, że najkorzystniejszym stężeniem EDOT-u w roztworze modyfikującym było stężenie w granicach od 0,068 do 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$ . Na podstawie przebiegu krzywych woltamperometrycznych z osadzania warstw PEDOT/PyBA stwierdziłam, że zastosowany zakres potencjałów (od - 0,6 V do + 1,3 V) nie jest korzystny dla otrzymywania na powierzchni stali oraz węgla szklanego warstw o dobrej jakości.

Osadzanie warstw modyfikowanych na stali rozpoczęłam od potencjału  $-0,2\text{V}$  ze względu na ograniczenie anodowego roztwarzania stali przed rozpoczęciem osadzania warstwy i zakończyłam na potencjale  $1,2\text{ V}$  ze względu na trwałość polimeru oraz na potencjał rozkładu elektrolitu. Wśród parametrów procesu osadzania niezwykle istotne było oszacowanie optymalnego czasu prowadzenia procesu. W zależności od typu wykorzystywanego polimeru, wydłużanie czasu procesu mogło powodować poprawę (zwiększenie grubości, bardziej zwarta struktura), lub pogorszenie (np. wzrost porowatości, słabsza przyczepność) właściwości użytkowych otrzymywanych warstw. Przeprowadzone przeze mnie testy przyczepności wykazały, że początkowo wraz z wydłużaniem czasu osadzania warstw PEDOT/PyBA następuje wyraźna poprawa adhezji warstw do podłoża (dla warstw osadzanych w czasie od  $500\text{ s}$  do  $2000\text{ s}$ ). Prowadzenie procesu osadzania warstw modyfikowanych w czasie dłuższym niż  $2000\text{ s}$  nie powoduje znaczącej poprawy przyczepności do podłoża. Pełna charakterystyka procesów osadzania przedstawiona została w pracach [H1, H2, H5, A34, A53], w pracach tych omówiłam również charakter oddziaływań, jakie występują w zaproponowanym układzie. Zbadałam, oraz porównałam widma spektroskopowe w podczerwieni pojedynczych składników warstwy (PEDOT/PyBA). Porównując morfologię otrzymanych warstw (PEDOT, PEDOT/PyBA) za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej można wnioskować że grupy karboksylowe w PyBA ulegają modyfikacji poprzez przyłączanie jonów dodatnich od utlenionego PEDOT tworząc większe aglomeraty niż dla samego PEDOT-u.

W przeprowadzonych badaniach nad materiałami zdolnymi do szybkiej propagacji ładunku otrzymano oraz scharakteryzowano szereg nowych warstw organiczno-nieorganicznych zawierających wybrane heteropolikwasy typu Keggina, oraz ich sole ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Wprowadzenie wielordzeniowych heteropolimolibdenianów do matrycy polimerowej PEDOT/PyBA pozwoliło utworzyć wytrzymałą hybrydową warstwę organiczno-nieorganiczną, w której klastery nieorganiczne poprzez oddziaływanie elektrostatyczne z PEDOT, stabilizują cały układ, zachowując przy tym swoją integralność i elektroaktywność. Heteropolikwasy typu Keggina jako silne utleniacze, powodują natychmiastową częściową polimeryzację monomeru. Warto zwrócić uwagę na wysoką gęstość materiałów złożonych z polimerów przewodzących i heteropolianionów, a szczególnie na ich wysokie przewodnictwo elektryczne. Na przykład warstwa polianilina / kwas fosforomolibdenowy wykazuje przewodnictwo  $1,5 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , a gęstość  $2,085\ \text{g cm}^{-3}$  [34]. Wynika to z faktu, że

heteropolikwasy biorą udział w przewodnictwie elektronowym polimerów. M. Łapkowski i współautorzy [35], uważają, że polianiony wspomagają przepływ ładunku pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimeru zwiększając przewodnictwo elektronowe układu. Obecność tego typu układów zawierających centra aktywne o mieszanym stopniu utlenienia jak heteropolianiony molibdenu czy wolframu, wpływa korzystnie na homogeniczny rozkład ładunku w sieci polimeru. Elektroaktywność klastrów nieorganicznych wprowadzonych w materiał hybrydowy jest w dużym stopniu zależna od zastosowanego elektrolitu. Użycie wodnych kwaśnych elektrolitów ułatwia ruch przeciwjonu i przyczynia się do protonowania klastrów w procesie redukcji, co w konsekwencji prowadzi do szybkich i odwracalnych reakcji redoks. Duża średnica jonów heteropolikwasów powoduje trwałe unieruchomienie ich w matrycy polimerowej pomimo braku wiązań chemicznych między nimi. Trwałe ich unieruchomienie w matrycy polimerowej nie pozwala na ich wymienianie na takie małe jony jak siarczany, chlorki i chlorany (VII) obecne w elektrolicie.

Istnieje wiele publikacji w których autorzy przedstawiają badania nad heteropolikwasami [10, 36-37], jednak dotychczas nie były prowadzone badania nad warstwami PEDOT/PyBA domieszkowanymi heteropolikwasami oraz ich solami i zastosowaniem ich w ochronie przed korozją oraz w urządzeniach magazynowania ładunku. W swoich pracach [H1-2, H4-5, H8-9, A49, A53, A32-34] zbadalam ich strukturę, stabilność fizykochemiczną, jak również wykazałam, że piki utleniania i redukcji obserwowane, w odpowiedziach woltamperometrycznych osadzonych warstw, pochodzą od reakcji redoks poliokso metalanów typu Keggina. Staranny dobór warunków syntezy (stężenia roztworów, czas osadzania, zakres potencjału, szybkość polaryzacji) pozwoliły na otrzymanie warstw modyfikowanych o pożądanych właściwościach użytkowych i elektrochemicznych. W opisanej powyżej części badań określiłam stężenie PEDOT oraz PyBA w mieszaninie modyfikującej. Wiadomo, że dynamika wzrostu warstwy zależy od stężenia mieszaniny modyfikującej, a warstwa narasta szybciej w przypadku jej elektroosadzania z roztworów bardziej stężonych np. PEDOT (na poziomie  $0.01 - 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). W tym przedziale stężeń obserwowałam w każdym cyklu woltamperometrycznym wzrost narastania warstwy. Gdy stężenie polimerów było mniejsze nie udało się wytworzyć warstwy na stali nierdzewnej, natomiast gdy stężenie monomerów w roztworze przekroczyło wartość  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  warstwy były bardzo grube i odpadały od substratu. Warstwy generowane wolniej z roztworów bardziej rozcieńczonych są na ogół trwalsze. W przypadku elektrod modyfikowanych heteropolikwasami górna granica trwałej warstwy w praktyce nie powinna przekraczać 1000 monowarstw [38]. Mając to na uwadze,

przy doborze stężenia heteropolikwasów kierowałam się zasadą, aby nie przekroczyć górnej granicy stężenia w roztworze modyfikującym. Gdy roztwór ma bardzo niskie stężenie  $\text{PMo}_{12}$  odległość między centrami rośnie, natomiast gdy jony molibdenowe występują w znacznym stężeniu są zdolne do częściowego przemieszczania i „kontaktowania się” ze sobą w celu przeniesienia elektronu na zasadzie samo wymiany (hoppingu). Wybrałam stężenie przy którym występuje silne wzajemne oddziaływanie pomiędzy polianionami heteropolikwasu a szkieletem polimerowym, a w odpowiedzi woltamperometrycznej uzyskuje się piki pochodzące z reakcji utleniania i redukcji heteropolikwasu.

Wprowadziłam także [H5] do roztworu modyfikującego niejonowy surfaktant – eter monolaurynowy glikolu polioksyetylenowego (BRIJ10). Dodanie surfaktantu do roztworu modyfikującego obniżało potencjał utleniania monomeru, oraz pozytywnie wpływało na liczbę aktywnych miejsc polimeryzacji, co zostało potwierdzone odpowiednimi pomiarami. Warunki syntezy zostały przedstawione w pracach [H5, A49]. Ze względu na możliwość strukturalnej reorganizacji heteropolikwasów, ujemną polaryzację potencjału przy nakładaniu warstwy na substrat elektrodowy ograniczyłam do potencjału  $-0,2$  V. Udowodniliśmy w kilku pracach [H1, H5, H8], że warstwy organiczne (polimerowe) tworzone są na powierzchni elektrody w cyklach utleniania (dodatnie potencjały). W wyniku umiejscowienia polianionów w sieci organicznej PEDOT-u stabilizowanego PyBA zostaje nie tylko zwiększona rozpuszczalność tego związku, ale także otrzymuje się nowy materiał w którym klastery nieorganiczne stabilizują oddziaływania elektrostatyczne związku organicznego. Ważną rolę w badaniach elektrochemicznych odgrywa odpowiedź woltamperometryczna warstwy osadzonej na elektrodzie w elektrolicie podstawowym. W przypadku warstw PEDOT, PyBA oraz PEDOT/PyBA nie zaobserwowałam wyraźnych pików utleniania i redukcji, a odpowiedzi woltamperometryczne miały charakter pojemnościowy. W przypadku warstw otrzymanych z roztworu modyfikującego otrzymanego z rozpuszczenia PEDOT/PyBA oraz heteropolikwasów [ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (skrót  $\text{PMo}_{12}$ ),  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{SiMo}_{12}$ ),  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{SiW}_{12}$ )] odpowiedź woltamperometryczna z otrzymanej warstwy (np.  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) charakteryzowała się trzema parami dobrze zdefiniowanych pików. W badanym zakresie potencjałów kształty pików utleniania i redukcji w powłoce modyfikowanej są prawie takie same jak w przypadku monowarstw heteropolikwasów. Zachowanie warstwy modyfikowanej było zdominowane przez właściwości redoks poliokso-metalanów. Aby uniknąć zakłóceń pochodzących od reakcji wydzielania wodoru przy potencjałach ujemnych, ograniczyłam swoje rozważania do trzech pików utleniania i redukcji występujących w zakresie potencjałów  $-0,2 - 0,8\text{V}$ . Według



literatury [10, 30, 39], reakcje redoks odpowiadające tym pikom powinny być interpretowane jako trzy kolejne dwuelektronowe procesy (w przypadku  $\text{PMo}_{12}$ ), które mogą być opisane w następujący sposób, gdzie  $n$  jest równe 2, 4 lub 6.

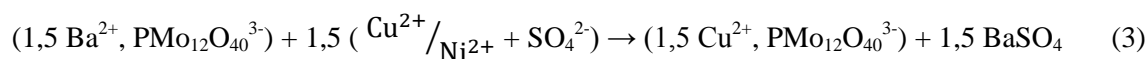
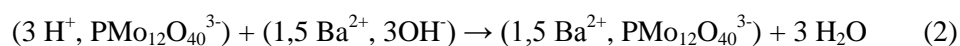


Z analizy danych literaturowych [10-13] wynika, że teoretyczna szerokość w połowie wysokości piku utleniania i redukcji dla idealnego dwuelektronowego odwracalnego procesu elektrodowego typu powierzchniowego wynosi 45 mV. Z moich badań wynika, że szerokość piku i redukcji dla drugiego piku pojawiającego się przy potencjale 0,2 V jest bardzo zbliżona do wartości teoretycznej. Dodatkowo różnica między potencjałami pików utleniania i redukcji tego procesu jest niewielka i bliska 0. Wskazuje to na odwracalny proces redoks typu powierzchniowego. Zbiór pików przy bardziej ujemnych potencjałach wydaje się w pewnej mierze ulegać wpływowi reakcji wydzielenia wodoru. Wysokości pików są wprost proporcjonalne do szybkości skanowania potencjałem, od wartości  $0,08 \text{ V s}^{-1}$ . Potencjały trzech zestawów pików są w znacznym stopniu niezależne od szybkości skanowania potencjałem, co potwierdza szybki (odwracalny) proces redoks (typu powierzchniowego). Taka zależność jest spójna z szybką dynamiką transportu ładunku w kierunku pionowym, tzn. prostopadłym do powierzchni elektrody.

W przypadku warstw modyfikowanych  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ , charakterystyczne reakcje redoks przedstawiłam i omówiłam w publikacji [H8], a dla warstwy modyfikowanej  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  w publikacji [A32]. Wiele uwagi w swoich pracach poświęciłam charakterystyce spektroskopowej w podczerwieni (FTIR) warstw PEDOT/PyBA/heteropolikwasy. Porównanie widm wyraźnie wskazuje na obecność PEDOT, PyBA,  $\text{PMo}_{12}$  i  $\text{SiMo}_{12}$  w warstwie, charakterystyczne zespoły widm są przesunięte w stosunku do widm  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{SiMo}_{12}$  niedomieszkowanych związków. Natomiast charakterystyczne widma dla PEDOT były nie tylko przesunięte, ale znacząco zmienione po dodaniu PyBA. Warstwy modyfikowane zostały również poddane analizie powierzchniowej. Zarówno warstwy PEDOT-u jak i PEDOT/PyBA charakteryzują się strukturą gęstszą, bardzo upakowaną, natomiast warstwy modyfikowane PEDOT/PyBA/ $\text{PMo}_{12}$  jak i  $\text{SiMo}_{12}$  charakteryzują się strukturą granulární świadczą to, o dobrze rozwiniętej powierzchni rzeczywistej materiałów. Warstwy modyfikowane heteropolikwasami wykazywały bardzo dobrą stabilność, poddając je cyklicznym zmianom potencjału (przez ok. 1 h) w  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  obserwowałam

spadek wartości prądów pików na poziomie tylko około 5 %. Również moje badania z wykorzystaniem elektrody dyskowej z pierścieniem (szybkość wirowania 1500 obr min<sup>-1</sup>), wykazały, że aniony heteropolikwasu powyżej potencjału -0,7 V w niewielkim stopniu przechodzą z warstwy do roztworu. Potencjał przyłożony do pierścienia wynosił 0,8 V, i był on na tyle dodatni, aby produkt redukcji mógł utleniać się na pierścieniu platynowym.

W kolejnych pracach wchodzących w skład dorobku habilitacyjnego [H10, H4, A33, A49] zaproponowałam wprowadzenie fosfomolibdenianu miedzi oraz niklu do roztworu modyfikującego PEDOT/PyBA. Uzyskane organiczno-nieorganiczne warstwy wykazywały lepsze zdolności propagacji ładunku w stosunku do warstw z samego PEDOT/PyBA, oraz warstwy PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>. Synteza Ni<sub>1,5</sub>PMo<sub>12</sub> oraz Cu<sub>1,5</sub>PMo<sub>12</sub> przeprowadzona była podobnie jak w pracach [40-41] wg następujących reakcji:



Nadrzędnym celem było wytworzenie upakowanej, stabilnej warstwy, w której stężenie elektrochemicznie aktywnych centrów redoks heteropolikwasu jest wysokie. Przez wprowadzenie jonów miedzi(II) do matrycy PEDOT/PyBA, puste przestrzenie pomiędzy strukturami polimeru typu ziarnistego powinny zmniejszyć się na skutek prawdopodobnie występujących wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych i koordynacyjnych jonów Cu(II), Ni(II) z grupami karboksylowymi PYBA i heteropolianionami molibdenianu. Podejście takie pozwoliło na uzyskanie bardziej upakowanej i stabilnej warstwy organiczno-nieorganicznej. Ponadto, wyniki diagnostycznych eksperymentów elektrochemicznych są zgodne z odwracalnym ładowaniem elektrochemicznym warstw hybrydowych podczas cyklicznych procesów redukcji i utlenień. Przeprowadzone badania wskazują, że propagacja ładunku (elektronów, protonów) jest na tyle szybka, żeby proponowany układ był przydatny do zastosowań w dziedzinie elektrochemicznej akumulacji ładunku oraz w ochronie przed korozją.

W celu sprawdzenia składu chemicznego soli fosfomolibdenianu miedzi oraz niklu przeprowadziłam analizę XPS, która pozwoliła na potwierdzenie obecności: Mo, O, Cu, P w badanych warstwach. Wyniki, które uzyskano są zgodne w przybliżeniu ze stechiometrią: Cu<sub>1,5</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Podobnie jak w poprzednich publikacjach prowadziłam badania nad doborem

warunków syntezy, oraz przeprowadziłam charakterystykę warstwy modyfikowanej następującymi metodami: FTIR, XRD, AFM, SEM. Istotnym zagadnieniem w zaproponowanym układzie były badania nad potwierdzeniem obecności jonów miedzi. Oprócz badań XPS znaczną uwagę poświęciłam badaniom elektrochemicznym. Podobnie jak w poprzedniej warstwie odpowiedź voltamperometryczna charakteryzowała się trzema dobrze zdefiniowanymi parami pików utlenienia i redukcji heteropolikwasów. W porównaniu z warstwą PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>, zaobserwowałam znacznie wyższe gęstości prądu dla pików utleniania i redukcji, co może sugerować obecność większej populacji anionów polimolibdenianowych. Piki te są również przesunięte w kierunku ujemnych potencjałów w porównaniu z warstwami PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>. Badając odpowiedź voltamperometryczną warstwy PEDOT/PyBA/Cu osadzonej galwanostatycznie na elektrodzie z węgla szklatego zaobserwowałam piki jonów miedzi na +1 i +2 stopniu utlenienia, przy potencjałach 0,07 V, 0,1 V, oraz pik związany z redukcją jonów miedzi (II) do miedzi przy potencjale 0,0 V. Wartość gęstości prądu anodowego wynosiła 3 mA cm<sup>-2</sup>, natomiast wartość prądu katodowego była równa -0,5 mA cm<sup>-2</sup>. Nie jest wykluczone, że istnieje wzajemne nakładanie procesów redoks od heteropolikwasu i Cu/Cu<sup>+2</sup>. Fakt, że nie zaobserwowałam pików miedzi w odpowiedzi voltamperometrycznej warstwy PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>, jest prawdopodobnie związane z mniejszym stechiometrycznym stężeniem miedzi w warstwie. Dowodem pośrednim na obecność miedzi w układzie jest jego zwiększona stabilność. Poddając warstwy cyklicznym zmianom skanowania potencjałem w 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nie zaobserwowałam spadku wartości prądów pików utlenienia i redukcji przez 20 godzin, natomiast prowadząc takie same badanie warstwy PEDOT/PyBA/Cu zaobserwowałam spadek wartości gęstości prądów o około 40 %. Inną ważną obserwacją było stwierdzenie że do 100 mV s<sup>-1</sup> gęstość prądów pików jest proporcjonalna do szybkości zmian potencjału. Zależność liniowa gęstości prądów utleniania od szybkości zmian potencjału, jednoznacznie sugeruje zdolność układu do wystarczająco szybkiej propagacji ładunku pomimo, że grubość warstwy równa około 0,6 μm wielokrotnie przewyższa grubość charakterystyczną dla monowarstwy. Najwyraźniej obecność przewodzącej matrycy polimeru jak i obecność jonów Mo na różnym stopniu utlenienia przyczynia się do szybkiego transferu elektronów. W związku z tym korzystna jest również duża porowatość materiału.

W kolejnej mojej pracy [H3] dotyczącej przygotowania nowych materiałów o wysokiej trwałości fizykochemicznej i wykazujących się szybką dynamiką transportu ładunku zaproponowałam wykorzystanie polimeru przewodzącego – poli(3,4-etylenodioksytyofen)

(PEDOT) z tlenkiem metalu  $WO_3$ . Wybrany przeze mnie jako składnik układu hybrydowego związek nieorganiczny tlenek wolframu, charakteryzuje się takimi właściwościami jak wysokie przewodnictwo elektryczne, a także zdolność do ulegania szybkim i odwracalnym procesom redoks. Ze względu na możliwość strukturalnej reorganizacji tlenku wolframu, ujemną polaryzację potencjału przy nakładaniu warstwy na substrat elektrodowy ograniczyłam do potencjału - 0,4 V. W poprzednich pracach [**H1-6**, **H8**, **H10**] udowodniliśmy że warstwy organiczne (polimerowe) tworzone są na powierzchni elektrody w cyklach utleniania (dodatnie potencjały). W wyniku elektrostatycznego oddziaływania ujemnie naładowanych molekuł tlenku wolframu i utlenionego dodatnio naładowanego polimeru powstaje na powierzchni elektrody nowy materiał, w którym klastery nieorganiczne stabilizują oddziaływania elektrostatyczne związku organicznego.

Ważną rolę w badaniach elektrochemicznych odgrywa odpowiedź woltamperometryczna warstwy osadzonej na elektrodzie w elektrolicie podstawowym. W przypadku warstwy PEDOT/ $WO_3$ , w badanym zakresie potencjałów odpowiedź woltamperometryczna charakteryzowała się dwiema parami pików utlenienia i redukcji w zakresie potencjału 0 - 0,4 V. Pierwsza para pików obserwowana jest przy wartości potencjału  $E_1 = 0,17$  V, zaś druga para pików przy potencjale  $E_2$  około 0,3V, co odpowiada aktywności elektrochemicznej tlenku wolframu w warstwie polimerowej i jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [42]. Ze względu na potencjalne zastosowanie zbadano stabilność elektrochemiczną zaproponowanego układu, rejestrując wartości prądów katodowych i anodowych w trakcie jedno godzinnej cyklizacji w elektrolicie podstawowym, w zakresie potencjałów -0,4 - 0,9 V. Spadki wartości prądów anodowych i katodowych, nieprzekraczały 10 %, piki katodowe i anodowe pozostawały w dalszym ciągu dobrze wykształcone, a zaproponowany układ hybrydowy pozostawał trwały elektrochemicznie w szerokim zakresie potencjału. Pomiar wykonany dla warstwy hybrydowej za pomocą SEM wykazywały jej dużą porowatość i ziarnistość.

W celu pełniejszego scharakteryzowania procesów kinetyki przeniesienia ładunku w warstwie hybrydowej przeprowadzono eksperyment z zastosowaniem wirującej elektrody dyskowej. Badano kinetykę transportu ładunku z użyciem heksacyjanożelazianu(III, II) potasu oraz żelaza (III, II). W przypadku użycia w eksperymencie roztworu  $K_3[Fe(CN)_6]$  mamy do czynienia z materiałem dobrze przewodzącym. Piki redukcji - utlenienia pary anionu heksacyjanożelazianu były dużo wyższe niż w przypadku warstwy samego polimeru. Również różnica potencjałów między pikami redukcji i utlenienia jest niewielka. Analogiczne badanie

zostało przeprowadzone z warstwami hybrydowymi w obecności roztworu  $\text{FeCl}_3$ . Porównując przebieg reakcji redoks dla kationów  $\text{Fe}^{2+/3+}$  na elektrodzie hybrydowej, redukcja kationów żelaza przebiega podobnie jak w przypadku jonów heksacyjanożelazianowych, co potwierdza dobre przewodnictwo warstwy.

Fakt, że warstwy hybrydowe PEDOT/ $\text{WO}_3$  tworzą dość zwarte ale porowate struktury, jak również charakteryzują się dość szybką dynamiką transportu ładunku oraz zdolnością do przenoszenia elektronów do układów redoks w roztworze, czyni je potencjalnie atrakcyjnymi materiałami do stosowania w kondensatorach.

Z moich prac [**H1-6, H8-10**] jednoznacznie wynika, że zaproponowane nowe materiały dla potrzeb elektrochemii wydają się być bardzo obiecujące nie tylko ze względu na swoją zdolność do szybkiej propagacji ładunku, ale również z powodu wysokiej trwałości zarówno polimerów jak i tlenków metali w środowisku kwaśnym. Zastosowanie heteropolikwasów oraz tlenku wolframu było uwarunkowane ich ujemnym ładunkiem sprzyjającym wbudowywaniu się w dodatnio naładowaną strukturę polimeru PEDOT, oraz PEDOT stabilizowanego PyBA. Aniony heteropolikwasów  $\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{SiM}_{12}$  w układzie z PEDOT oraz PEDOT/PyBA zachowują się analogicznie jak  $\text{WO}_3$  w hybrydzie PEDOT/ $\text{WO}_3$ .

Układy kompozytowe oparte na PEDOT-cie zostały również poddane analizie powierzchniowej. Zarówno PEDOT/ $\text{WO}_3$ , PEDOT/PyBA/heteropolikwasy jak i PEDOT/PyBA/sole heteropolikwasów charakteryzują się strukturą granulární i w porównaniu z warstwami utworzonymi z samego polimeru przewodzącego struktury te są bardziej gęste i bardziej upakowane. Taka budowa warstw świadczy wyraźnie o dobrze rozwiniętej powierzchni rzeczywistej materiałów, będącej efektem rozbudowanej sieci mikroporów. Dzięki temu efekty pojemnościowe, oraz związane z tym procesy ładowania i rozładowania, mogą być odpowiedzialne za szybki transport i akumulację ładunku, (istotne z punktu widzenia projektowania materiałów kondensatorowych) oraz stabilizację potencjału układu (ważne w ochronie przed korozją).

Badania elektrochemiczne w nieobecności zewnętrznego elektrolitu podstawowego są istotne ze względu na potencjalne zastosowania takich układów w różnych dziedzinach, m.in. katalizie, inżynierii materiałowej, czy konstrukcjach urządzeń akumulujących ładunek. Materiały analizowane w takich badaniach powinny zawierać w swojej strukturze ściśle zdefiniowane i unieruchomione centra redoks o mieszanym i zmiennym stopniu utlenienia, pomiędzy którymi, po przyłożeniu potencjału, zachodzi szybka wymiana elektronu. Poza

tym, powinny również posiadać w swojej strukturze mobilne przeciwjony dla zachowania elektroobojętności układu. W większości polimerów redoks i we wszystkich zdefiniowanych układach nieorganicznych centra redoks są praktycznie unieruchomione, a ruchliwe są tylko elektrony i przeciwjony. Zachodzące procesy redoks dają się opisać w kategoriach dyfuzyjnych. Można zaobserwować tzw. efektywną dyfuzję, transport ładunku może być wtedy opisany dyfuzyjnymi gradientami stężeniowymi tak jakby unieruchomione centra redoks przemieszczały się dyfuzyjnie i dzięki temu generowane są gradienty stężeń. Istotnym kryterium elektroaktywności ciała stałego powinno być jego dobre przewodnictwo jonowe, co oznacza obecność ruchliwych przeciwjonów w dużych ilościach (np. ruchliwy przeciwjon  $H^+$  w heteropolikwasie, przekracza parokrotnie stężenie centrów redoks). Przewodnictwo redoks będzie optymalne gdy układ będzie zawierał centra utlenione i zredukowane w stosunku 1:1. Metodologia badań pojedynczych kryształów w nieobecności fazy ciekłej jest inna niż w przypadku warstw modyfikowanych, natomiast mechanizm transportu ładunku w tych dwóch przypadkach jest zbliżony. W pomiarach elektrochemicznych ciała stałego często spotykanym problemem są spadki omowe. W celu ograniczenia, lub wyeliminowania tego zjawiska, często stosuje się ultra mikroelektrody ze względu na niewielkie prądy płynące przez układ, powodujące tym samym małe spadki omowe. Jednym z układów nieorganicznych w stanie stałym, posiadających w swojej strukturze mieszane centra redoks, są polioksometalany o strukturze Keggina.

Przedmiotem moich zainteresowań w kolejnej pracy wchodzącej w cykl publikacji habilitacyjnych [H6] były badania elektrochemiczne nad mało dotychczas poznanym heteropolikwasem ( $H_5BW_{12}O_{40} \cdot xH_2O - BW_{12}$ ) w nieobecności ciekłego zewnętrznego elektrolitu w celu ewentualnego zastosowania tego związku w konstrukcjach urządzeń akumulujących ładunek. Badania przeprowadzone w pracy miały na celu scharakteryzowanie kryształu  $BW_{12}$  pod względem zachodzących procesów redoks, zinterpretowanie mechanizmów zachodzących reakcji, a także wyznaczenie stężenia centrów redoks oraz efektywnego współczynnika dyfuzji. Wymienione parametry wyznaczone zostały dwiema metodami. Pierwsza metoda opierała się zastosowaniu w analizie równania Cottrella i prądu stacjonarnego (metoda mieszanych reżimów), a druga polegała na oszacowaniu efektywnego współczynnika dyfuzji wolnego od transportu migracyjnego. W eksperymencie woltamperometrii cyklicznej (duża szybkość skanowania potencjałem) cechą charakterystyczną badanych procesów redoks było uzyskanie dwóch odwracalnych jednoelektronowych pików prądu zgodnych z danymi literaturowymi dla podobnych

heteropolikwasów (fosforowolframianowego czy krzemowolframianowego) [43-44]. Natomiast przy niewielkich szybkościach przemiatań potencjałem otrzymałam krzywe zależności mające kształt fal a nie pików, jak w przypadku znacznych szybkości przemiatań potencjałem, co jest zgodne z charakterem procesów redoks przebiegających na ultramikroelektrodach. Prądy graniczne typu "steady-state" zgodnie z literaturą [45] uzyskuje się, gdy w transporcie do elektrody dominuje wpływ dyfuzji sferycznej. Oznacza to, że rozmiar obszaru dyfuzji musi znacznie przekraczać rozmiar elektrody, a ponadto w cyklu powrotnym wartości gęstości prądu pokrywają się z cyklem pierwszym. Przy dużej szybkości skanowania potencjałem (od  $50 \text{ V s}^{-1}$ ) dyfuzja miała charakter liniowy. Takie zachowanie związane jest z bezwymiarowym parametrem  $\tau$  określającym stosunek grubości warstwy dyfuzyjnej dla pewnego czasu  $t$  do rozmiarów elektrody, co pośrednio pozwala określić typ dyfuzji [46]. Małe wartości  $\tau$  (poniżej 1) odpowiadają krótkim czasom eksperymentu (duża szybkość skanowania). Zakładamy wtedy, że mamy do czynienia z dyfuzją o charakterze liniowym. Z kolei wartości  $\tau$  (powyżej 1) długie czasy eksperymentu (mała szybkość skanowania) wskazuje że mamy do czynienia praktycznie z dyfuzją sferyczną. Celem potwierdzenia dużej liczby protonów w strukturze krystalograficznej promujących szybki transferu elektronów "hopping" pomiędzy centrami redoks W(VI,V), wykreślono zależność prądu pikowego od pierwiastka z szybkości zmiany potencjału, w zakresie skanowania  $5-50 \text{ mVs}^{-1}$ . Uzyskuje się plateau prądu granicznego niezależnego od szybkości zmiany potencjału, natomiast przy dużych szybkościach zmiany potencjału ( $>50 \text{ mVs}^{-1}$ ) obserwuje się ujemne odchylenie od liniowej zależności  $i_p = f(v^{1/2})$ . Takie zachowanie jest charakterystyczne dla liniowego reżimu dyfuzji. Eksperyment przeprowadzony metodą woltamperometrii cyklicznej pozwolił na wyznaczenie parametrów potrzebnych do rozwiązania równań (współczynnik dyfuzji oraz stężenie centrów redoks w funkcji znanych parametrów) z dwiema niewiadomymi. Oprócz eksperymentu prowadzonego metodą woltamperometrii cyklicznej do wyznaczania parametrów ( $D_{\text{eff}}$ ,  $C_o$ ) zastosowano metodę chronoamperometryczną, w której czas eksperymentu jest na tyle długi aby, dyfuzja miała charakter sferyczny oraz metodę chronokulometryczną w której stosowane były krótkie czasy pulsu (dyfuzja liniowa). Badania chronoamperometryczne prowadzono w dwóch reżimach czasowych. Dla długiego pulsu dominującym modelem transportu do elektrody jest dyfuzja sferyczna (rozmiary warstwy dyfuzyjnej znacznie przewyższają rozmiar ultramikroelektrody) podobnie jak w eksperymencie z zastosowaniem metody woltamperometrii cyklicznej. Uzyskane wartości prądów stacjonarnych dwiema metodami (woltamperometrii cyklicznej i chronoampe-

rometrii) w przybliżeniu są takie same, co oznacza że w obu przypadkach mamy do czynienia ze sferycznym transportem masy. Przeprowadzono również pomiary chronoamperometryczne w obu reżimach dyfuzyjnych. Na podstawie nachylenia zależności prądu od odwrotności pierwiastka z czasu wyznaczono parametry  $C_0$  i  $D_{\text{eff}}$ . Wyniki uzyskane za pomocą obu metod są podobne. Badania potwierdziły, że kryształ  $BW_{12}$  charakteryzuje się dużym stężeniem centrów redox, wysokim efektywnym współczynnikiem dyfuzji, oraz że przeniesienie ładunku w warstwie oparte jest na mechanizmie przeskoku elektronów (hoppingu). Wysokie stężenia centrów redoks w badanym układzie, a zwłaszcza znaczne współczynniki dyfuzji kwalifikują badane materiały do grupy związków o bardzo szybkiej dynamice transportu ładunku i pozwalają rozpatrywać je jako potencjalne składniki elementów czujników amperometrycznych, układów elektrochromicznych, superkondensatorów ładunku, baterii, oraz jako materiały stosowane w elektrokatalizie oraz syntezie materiałów.

#### ***4.4. Zastosowanie złożonych warstw tlenkowych w ochronie przed korozją.***

Na podstawie kompleksowych eksperymentów przedstawionych w pracach [H2, H4-5, H8, A28, A32-34, A49, A53] wyselekcjonowano optymalne warunki wytwarzania złożonych warstw tlenków metali co czyni je potencjalnie atrakcyjnymi materiałami do zastosowania w ochronie przed korozją.

Ważnym problemem w przypadku otrzymywania warstw na powierzchni metalu w ochronie przed korozją bazujących na polimerach przewodzących jest fakt, że potencjały termodynamiczne utleniania metali (np.  $E_{\text{ox}}(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$ ,  $E_{\text{ox}}(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V}$  są znacząco niższe niż potencjały np. pochodnych tiofenu (np.  $E_{\text{ox}} = 1,6 \text{ V}$  względem NEK dla niepodstawionego tiofenu) [47-48]. W efekcie powierzchnia metalu ulega roztworzeniu (proces anodowy) zanim osiągnie potencjał utleniania monomeru, co powoduje zakłócenie reakcji elektropolimeryzacji. Aby wyeliminować ten problem niezbędnym staje się znalezienie optymalnych warunków, w których szybkość roztwarzania metalu zostanie zahamowana bez wstrzymywania procesu elektropolimeryzacji. Istnieją dwie drogi pozwalające na uzyskanie ochronnych warstw polimerowych na powierzchni metalu, określenie właściwych parametrów medium reakcyjnego (rodzaj rozpuszczalnika, elektrolit, pH), które spowodują obniżenie potencjału utleniającego tiofenu i/lub zastosowanie wstępnej



obróbki powierzchni metalu, która pozwoli na zmniejszenie anodowego roztwarzania. Ostatnie doniesienia literaturowe [49-50] sugerują trzy mechanizmy pozwalające na uzyskanie ochrony korozyjnej przez polimery przewodzące na powierzchni metalu: mechanizm ochrony anodowej, mechanizm wydzielania inhibitora (wprowadzenie do struktury warstwy domieszki o własnościach inhibitujących), uzyskanie przez warstwę własności barierowych. W zależności od rodzaju warstwy wymienione elementy, rzutujące na właściwości ochronne, mogą występować samodzielnie, lub uzupełniać się wzajemnie [51].

Mechanizm zabezpieczenia stali przed korozją ogólną, wżerową przez polimery przewodzące nie jest całkowicie poznany. W przypadku tego rodzaju warstw zawierających kilka substancji chemicznych układ jest o wiele bardziej złożony. Należy wówczas uwzględnić wpływ: działania barierowego, adhezji warstwy do podłoża, dodatku wybranych związków chemicznych doprowadzających żelazo do obszaru odporności i stabilności, dodatku pigmentów powodujących przejście do obszaru pasywności (obszar termodynamicznej stabilności nierozpuszczalnych związków żelaza), oraz dodatku inhibitora kompleksującego tlenek żelaza.

Przedmiotem moich zainteresowań było wykorzystanie w ochronie przed korozją warstw modyfikowanych (PEDOT/PyBA, PEDOT/PyBA/heteropolikwasy, PEDOT/PyBA/CuPMo<sub>12</sub> oraz PEDOT/PyBA/NiPMo<sub>12</sub>) osadzonych na stali X20Cr13. W świetle wyników przedstawionych w pracach [H2, H4-5, H8, A28, A32-34, A53] można stwierdzić, że w przypadku warstw złożonych z polimeru i tlenku metalu występuje mechanizm ochrony anodowej polegający na utrzymaniu potencjału korozyjnego w zakresie pasywnym w środowiskach kwaśnych (pH = 2), co zapobiega aktywnemu roztwarzaniu stali i prowadzi do wzrostu trwałości warstw pasywnych. W przypadku osadzania polimerów na stali, elektrony przechodzą przez granicę faz metal/polimer, a w wyniku polimeryzacji na warstwie pasywnej osadza się warstwa modyfikowana. Na proces elektropolimeryzacji monomerów duży wpływ mają między innymi substancje modyfikujące, roztwór elektrolitu oraz procesy redoks zachodzące w powłoce, co zostało wykazane w pracach [H5, A34]. Procesy redoks jakie zachodzą w warstwie polimerowej wpływają na właściwości ochronne warstw modyfikowanych. Ochrona stali przed korozją ogólną w środowisku kwaśnym polega na wykorzystaniu ładunku zgromadzonego w warstwie polimeru do stabilizacji potencjału korozyjnego w zakresie pasywnym, zapobiegając tym samym roztwarzaniu warstwy pasywnej metalu. Możliwe to jest dzięki odwracalnym reakcjom redoks zachodzącym

w warstwie polimerowej: redukcji polimeru i równoważnego utleniania składników stali stopowej, oraz utleniania polimeru i równoważnej redukcji tlenu. Powolny proces redukcji tlenu zachodzący na powierzchni warstwy nie jest w stanie w pełni zrównoważyć procesu redukcji polimeru. Postępująca reakcja utleniania metalicznych składników podłoża powoduje zredukowanie warstwy polimerowej i w efekcie ograniczenie działania ochronnego polimeru. Mając to na uwadze opis zjawisk elektrochemicznych zachodzących na powierzchni stali nierdzewnej, oraz po nałożeniu badanych warstw dokonany został poprzez: wybór odpowiedniego środowiska korozyjnego, wyznaczenie: odpowiedniej szybkości polaryzacji, zakresu potencjału, wyznaczenie podstawowych parametrów procesów korozyjnych w oparciu o przebieg krzywych potencjokinetycznych, pomiar stacjonarnego potencjału w czasie, badania chronoamperometryczne oraz badania impedancyjne. Właściwości warstw ochronnych zostały ocenione w dwóch środowiskach korozyjnych  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 2$ ) i  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$  ( $\text{pH} = 2$ ).

Powszechnie wiadomo [52-53], że materiały ze stali nierdzewnej zawierające chrom, mangan w roztworze zawierającym jony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  lub  $\text{CN}^-$  ulegają korozji wżerowej. Aniony te adsorbują się na powierzchni stali aby utworzyć rozpuszczalne kompleksy metali. Zjawisko to powoduje roztworzenie warstwy pasywnej przez tworzenie wżerów na powierzchni stali. W pracach [H2, H5, A34] zbadano właściwości ochronne przed korozją, warstw PEDOT i PEDOT/PYBA. Uzyskane wyniki były niezadawalające pomimo dobrej przyczepności warstwy do podłoża. W przypadku PEDOT-u, który jest polimerem o właściwościach anionowymiennych, jego zastosowanie jako warstwy w ochronie przed korozją nie powoduje tworzenia bariery dla agresywnych anionów, wręcz przeciwnie, może powodować ich przyciąganie. W celu poprawy właściwości ochronnych warstw polimerowych do roztworu modyfikującego zawierającego PEDOT wprowadzono kwas benzopirolowy. Uzyskane z tym związkiem warstwy charakteryzowały się silną przyczepnością do podłoża oraz jednolitą trwałą postacią. Dodatkowo, ze względu na obecność łatwo dysocjującej grupy karboksylowej, warstwy PyBA ulegały modyfikacji poprzez przyłączenie jonów dodatnich od utlenionego PEDOT. Warstwy te wykazywały skuteczną ochronę przed korozją wżerową w środowisku kwaśnym [A38].

W kolejnych moich pracach [H2, H4-5, H8, A28, A32-34] dotyczących ochrony przed korozją zaproponowałam wprowadzenie do struktury polimeru dużych, wielocentrowych anionów nieorganicznych które będą modyfikowały ładunek membranowy w kierunku kationowymiennym i w ten sposób powinny utrudniać penetrację warstw przez proste aniony

(np. Cl<sup>-</sup>) - sprzyjające korozji lokalnej. Natomiast kationy metali będą wytwarzać solo pochodne kompleksy z heteropolikwasami, co dodatkowo powinno uszczelnić warstwę. Tego rodzaju warstwy kompozytowe, PEDOT/PyBA domieszkowane heteropolikwasami nie były dotąd badane w literaturze. W swoich pracach [H2, H5, H8] przedstawiłam wyniki badań dla warstw modyfikowanych PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>, PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub> oraz PEDOT/SiM<sub>12</sub> wykazujących najlepsze właściwości w ochronie przed korozją. Pozostałe wyniki moich badań warstw modyfikowanych w ochronie przed korozją zostały przedstawione w publikacjach [H8, A32-34]. Modyfikacja warstw PEDOT/PyBA fosforomolibdenianem miedzi (II) oraz niklu (II) pozwala uzyskać warstwy o bardzo dobrej przyczepności do podłoża stalowego, wykazujące jednak o wiele mniejszą skuteczność w ochronie przed korozją niż warstwy modyfikowane wymienione powyżej.

Z prac [H2, H4-5, H8] jednoznacznie wynika, że dodanie anionowego stabilizatora PyBA do roztworu modyfikującego poprawia właściwości ochronne stali nierdzewnej. Wprowadzenie do struktury polimerów dużych, wielocentrowych anionów SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> dla ochrony przed korozją było przedmiotem moich zainteresowań w pracach [H2, H8]. W celu porównania właściwości ochronnych PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub> oraz PEDOT/SiM<sub>12</sub> w stosunku do stali niepokrytej przeprowadziłam pomiary chronopotencjometryczne i potencjometryczne. Mierzyłam zależność potencjału stacjonarnego elektrody modyfikowanej od czasu ekspozycji w roztworze korozyjnym zawierającym jony chlorkowe. Dla stali pokrytej warstwą modyfikowaną PEDOT/SiM<sub>12</sub> potencjał stacjonarny po upływie 2000 s przyjmuje wartość potencjału korozyjnego stali niepokrytej warstwą, a w przypadku elektrody modyfikowanej PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub> warstwa przyjmuje wartości znacznie szlachetniejsze tj. odpowiadające zakresowi pasywnemu przez 8,5 godz., co oznacza skuteczniejszą ochronę stali przed korozją. Wykonane badania potencjokinetyczne potwierdzają również znacznie mniejszą podatność termodynamiczną do tworzenia wżerów dla stali pokrytej warstwą PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub> w porównaniu z warstwą PEDOT/SiM<sub>12</sub>. Obecność jonów chlorkowych w roztworze korozyjnym powoduje gwałtowny wzrost prądów anodowych przy E = 0,0V dla stali niepokrytej warstwą modyfikowaną, co praktycznie uniemożliwia pasywację stali. Nałożenie warstw PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub>, PEDOT/SiM<sub>12</sub> na stal w dużym stopniu chroni podłoże przed aktywnym roztwarzaniem jak i przed korozją wżerową. Wartości potencjałów przebicia dla warstwy PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub> oraz PEDOT/PyBA osadzonych na stali wynoszą odpowiednio: E<sub>pit</sub> = 0,39V oraz 0,25 V. Podczas diagnostycznych eksperymentów stwierdziłam że wprowadzenie anionów SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> do

struktury PEDOT/PyBA poprawiło właściwości membranowe kationowymienne warstwy, utrudniając dostęp jonów chlorkowych powodujących korozję wżerową. Wykazałam, że zastosowanie PEDOT/PyBA/SiM<sub>12</sub> prowadzi do wytwarzania na podłożu ze stali X20Cr13 dobrze przyczepnych warstw polimerowych typu PEDOT/PyBA, skutecznie chroniących stal przed korozją elektrochemiczną. Istotą wysokiej efektywności ochronnej warstw na bazie polimeru przewodzącego jest stabilizacja potencjału korozyjnego w obrębie stanu pasywnego.

Właściwości anionowymienne warstwy złożonej z PEDOT-u (polimeru przewodzącego) można w znacznym stopniu obniżyć, gdy w jego strukturę zostaną wprowadzone dodatkowo - aniony o znacznej wielkości np. heteropolianiony i/lub grupy karboksylowe (z PyBA), oraz niejonowy surfaktant - eter monolaurynowy glikolu polioksyetylenowego (BRIJ10). Wprowadzony do roztworów modyfikujących związek powierzchniowo-czynny wiąże się częścią hydrofobową z cząsteczkami monomeru, natomiast częścią hydrofilową orientuje się w stronę fazy wodnej. Roztwór zawierający surfaktant ma charakter micelarny, o znacznie podwyższonej efektywnej zawartości EDOT/PyBA. W obecności tego surfaktantu w roztworze modyfikującym następuje obniżenie potencjału utleniania monomeru podczas procesu elektroosadzania.

Natomiast wprowadzenie w strukturę polimerową anionów PMo<sub>12</sub> było podyktowane tym, iż posiadają one wysoki ładunek ujemny, co w konsekwencji prowadzi do wytworzenia nadmiaru ładunku ujemnego w powłoce hybrydowej. Ponadto następuje obniżenie potencjału utleniania monomeru EDOT-u w obecności heteropolianionów. Inną ważną kwestią jest to, że dodatnio naładowany polimer (PEDOT) stabilizowany grupą karboksylową pochodzącą z PyBA, jest w stanie efektywnie oddziaływać elektrostatycznie z nieorganicznymi polianionami heteropolikwasów, a wytworzona w ten sposób warstwa charakteryzuje się własnościami membranowymi, powodującymi odpychanie anionów korozyjnych (chlorki). Ponadto obecność anionów heteropolikwasów w warstwie modyfikującej (np. fosfomolibdenianowych) może powodować stabilizację powierzchni stali, przez warstwę pasywną utworzoną z trudno rozpuszczalnych ultra-cienkich warstw [chromu (III), żelaza (II) i żelaza (III)]. Poprzez osadzenie na powierzchni stali nierdzewnej warstwy PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>, obserwujemy poszerzenie zakresu pasywnego do potencjału 1,6 V. Po wykonaniu badań w środowisku kwaśnym zawierającym jony chlorkowe nie zaobserwowano powstania wżerów na powierzchni stali. Pozwala to wnioskować, że warstwy modyfikowane na bazie polimerów przewodzących i PMo<sub>12</sub> stanowią barierę elektrostatyczną

utrudniającą dostęp agresywnych anionów do podłoża i poprawiają skuteczność ochrony przed korozją. Zaobserwowałam również wzrost przyczepności warstwy do stali. W celu potwierdzenia właściwości ochronnych stali pokrytej i niepokrytej warstwą modyfikującą PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub> wykonane zostały pomiary potencjału stacjonarnego w czasie. W przypadku nieobecności warstwy hybrydowej na stali obserwowany był praktycznie natychmiastowy spadek rejestrowanego potencjału po zanurzeniu w roztworze siarczanu zawierającym aniony chlorkowe do wartości -0,66 V. Natomiast dla stali pokrytej warstwą PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub> rejestrowany potencjał był stabilny przez ok. 80 godzin ekspozycji i utrzymywał się w zakresie pasywnym na poziomie 0,1 V. Po takim czasie ekspozycji zaobserwowałam miejscowe odchodzienie/oddzielenie warstwy hybrydowej od stali, ale nie zaobserwowałam spadku potencjału do wartości odpowiadającej aktywnemu roztrwarzaniu stali. Dopiero po upływie 140 h na powierzchni stali widoczne były wżery które zostały zaobserwowane za pomocą mikroskopu metalograficznego. Przeprowadziłam również badania w komorze solnej w środowisku 5% roztworu NaCl w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> CH<sub>3</sub>COOH przy temperaturze 35<sup>0</sup>C - zgodnie z PN-ISO 7253 "Oznaczanie odporności na rozpyloną obojętną solankę (mgłę)". Na powierzchni warstwy PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub> po upływie dwóch tygodni ekspozycji w mgłę solnej, zauważyłam powstałe produkty korozji, które doprowadziły do zmniejszenia przyczepność warstwy modyfikującej do podłoża, co spowodowało 20% ubytek warstwy ochronnej na badanym podłożu (warstwa odpadła).

Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że na odporność korozyjną warstwy znaczący wpływ ma stężenie jonów molibdenowych, które odgrywają rolę inhibitora dla tego układu. Polianiony łatwo absorbują się na powierzchni stali, ponadto jony Mo<sub>4</sub><sup>2-</sup> mogą reagować z jonami Fe<sup>2+</sup> tworząc osad na powierzchni stali i tym samym wytwarzają dodatkową ochronę przed korozją. Uzyskane wnioski z przeprowadzonych badań (inhibujący wpływ jonów molibdenowych) są zbieżne z danymi przedstawionymi literaturze [54]. Na tej podstawie można założyć, że oprócz mechanizmu ochrony anodowej, występuje w tym układzie mechanizm "wydzielania inhibitora".

Wykazałam, że wprowadzenie niejonowego związku powierzchniowo-czynnego w sposób znaczący obniżyło potencjał utlenienia PEDOT/PyBA, oraz że warstwy modyfikowane składające się z PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub> hamują dostęp agresywnych anionów do podłoża i znacznie poprawiają skuteczność ochrony przed korozją. Istotą wysokiej efektywności ochronnej warstw na bazie polimeru przewodzącego jest stabilizacja potencjału korozyjnego

w obrębie stanu pasywnego, oraz zastosowanie w roztworze domieszki o własnościach inhibitujących.

Tytan i jego stopy, ze względu na wysoką wytrzymałość właściwą, niski moduł Younga, dobrą odporność korozyjną i biogodność, stanowią grupę najlepszych biomateriałów metalicznych stosowanych w tworzeniu implantów stawowych i dentystycznych. Na szczególną uwagę zasługują stopy tytanu z pierwiastkami takimi jak cyrkon, niob czy tantal. Stanowią one grupę stopów nowej generacji o szerokim zainteresowaniu wielu grup badawczych na świecie. W praktyce jednak, w dalszym ciągu często stosowany jest stop Ti-6Al-4V. Jednym ze sposobów mających na celu wzrost szybkości osteointegracji jest wytworzenie na powierzchni implantów tytanowych powłoki hydroksyapatytu (HA) przy użyciu metod np. magnetronowego rozpylanie (ang. Magnetron sputtering), PLD (ang. Pulse Laser Deposition), obróbkę elektrochemiczną czy natryskiwanie plazmowe. Implanty pokryte tego typu warstwami wiążą się z żywą kością, posiadając jednak stosunkowo niską przyczepność do podłoża. Badania prezentowane w pracach [55-56] dowodzą, że problem słabej adhezji powłok HA może zostać rozwiązany poprzez zastosowanie dodatku ceramiki tlenkowej metalu -  $ZrO_2$ .

W pracy [H7] założono, że problem niskiej adhezji do podłoża tytanowego może zostać rozwiązany poprzez wytworzenie powłoki kompozytowej z dodatkiem  $ZrO_2$  oraz  $Al_2O_3$ . Do wytworzenia powłok zastosowano najczęściej wykorzystywaną w implantologii metodę natryskiwania plazmowego otrzymując powłoki o grubości  $120\mu m$ . Powłoki hydroksyapatytowe ze stałą zawartością ceramiki  $Al_2O_3$ , oraz zmienną, wzrastającą zawartością tlenku metalu przejściowego ( $ZrO_2$ ), poddano badaniom strukturalnym, składu fazowego, spektroskopii Ramanowskiej oraz badaniom przyczepności do podłoża. Wykazano, że dodatek ceramiki  $ZrO_2$  oraz  $Al_2O_3$  prowadzi do redukcji fazy amorficznej i wzrostu fazy krystalicznej nawet do 95%. Potwierdzono wysoką stabilność hydroksyapatytu w obecności dodawanej ceramiki tlenkowej. Wzrost dodatku tlenku metalu ( $ZrO_2$ ) przy stałej zawartości ceramiki  $Al_2O_3$  w sposób znaczący poprawia adhezję kompozytowej powłoki do podłoża stopu tytanu i poprawia jej odporność korozyjną.

#### ***4.5. Zastosowanie złożonych warstw tlenków metali w urządzeniach do magazynowania energii.***

Celem moich badań warstw złożonych z soli polikwasów ( $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}$ ,  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) oraz  $\text{WO}_3$  było wytworzenie optymalnego materiału do zbudowania, na jego bazie urządzenia do magazynowania energii. Przeprowadzona charakterystyka mikroskopowa wykazała dobrze rozwiniętą powierzchnię rzeczywistą warstw modyfikowanych, ponadto eksperymenty elektrochemiczne potwierdziły szybkie przenoszenie ładunku przez warstwy i wysokie wartości efektywnego współczynnika dyfuzji, co pozwala na możliwość potencjalnego zastosowania zaproponowanych materiałów w urządzeniach do magazynowania ładunku typu redoks: baterie oraz ogniwa paliwowe niskotemperaturowe.

Magazynowanie energii elektrycznej może mieć miejsce w polu magnetycznym lub elektrycznym, a także w różnych postaciach (np. poprzez zamianę energii elektrycznej na inny rodzaj energii). Istotne jest to, aby było możliwe przetworzenie zgromadzonej energii i jej dostarczenie (oddanie) w postaci energii elektrycznej o określonych parametrach [57].

W przypadku elektrycznych źródeł energii możemy rozpatrywać kondensatory elektrochemiczne, oraz konwencjonalne ogniwa galwaniczne takie jak: baterie, akumulatory a nawet ogniwa paliwowe [58-61]. W klasycznym kondensatorze elektrochemicznym procesy magazynowania ładunku nie opierają się na prawie Faradaya, zaś ich działanie polega na gromadzeniu ładunku na powierzchni i elektrostatycznym przyciąganiu jonów elektrolitu do materiału (zwykle węglowego) o dużym polu powierzchni aktywnej i tworzeniu się trwałych elektrycznych warstw podwójnych złożonych z odpowiednio uporządkowanych kationów i anionów elektrolitu. Możliwe jest przygotowanie cienkich warstw elektroaktywnych (przykładowo z tlenku rutenu  $\text{RuO}_x$ ) na rozwiniętych powierzchniach elektrodowych, które będą zachowywały się w sposób zbliżony do działania kondensatorów elektrochemicznych. Takie układy nazywa się pseudopojemnościowymi. W ostatnim czasie zwraca się uwagę na konieczność rozróżnienia kondensatorów elektrochemicznych od baterii cienkowarstwowych (wysokiej mocy), czyli układów opartych na procesach redoks (reakcjach elektrodowych). Wielu ekspertów [59-62] w tej dziedzinie wyraźnie podkreśla, że można mówić o pseudopojemnościowym układzie kondensatorowym tylko wtedy, kiedy prądowo – napięciowe krzywe ładowania – rozładowania mają charakter przebiegów prostokątnych. Wtedy możliwe jest określanie zdolności do magazynowania ładunku przy użyciu parametru  $F/g$ . W przypadku pojawienia się pików lub fal typowych dla przebiegów woltamperometrycznych, konieczne

jest odwołanie się do parametrów stosowanych dla baterii czyli C/g. W tym kontekście należy wytłumaczyć to, że jeden z układów (opisanych w publikacji wchodzących w skład wniosku habilitacyjnego), PEDOT/WO<sub>3</sub> [H3] jest interpretowany w kategoriach pseudopojemnościowego kondensatora elektrochemicznego a drugi PEDOT/PyBA/Cu<sub>1.5</sub>PMo<sub>12</sub> [H10], jako cienkowarstwowa bateria wysokiej mocy.

W bateriach i akumulatorach („baterie odwracalne”) następuje zamiana energii reakcji chemicznej na energię elektryczną zgodnie z reakcją faradajowską, czyli układy te wymagają wykorzystania rzeczywistych procesów redoks. Magazynowanie ładunku w bateriach odwracalnych (akumulatorach) między innymi opiera się zwykle na możliwie szybkich odwracalnych reakcjach redoks, którym towarzyszy wprowadzanie lub usuwanie jonów do/lub z objętości materiałów elektrod. Procesy te są kontrolowane zazwyczaj dyfuzją tych jonów, a więc zwykle są dość powolne, dlatego też baterie są urządzeniami o niskiej lub umiarkowanej gęstości mocy oraz o wysokiej gęstości energii. Ponieważ przemieszczanie się ładunku w superkondensatorach może zachodzić w znacznym stopniu powierzchniowo gdzie praktycznie nie ma ograniczeń dyfuzyjnych, mogą one w przyszłości stać się urządzeniami o dużej mocy. Aby wytworzyć warstwy zastosowane w bateriach o wysokiej gęstości energii należy odwołać się do podstawowych pojęć szybkich przemian redoks w cienkich warstwach stałych materiałów przewodzących redoks [45]. Stosowane warstwy modyfikowane zawierają materiały nieorganiczne o przewodnictwie protonowo - elektronowym i mieszanej wartościowości (np. poliokso-metalany molibdenu lub wolframu) [63], oraz wybrane układy organiczne np. sprzężone polimery przewodzące (np. poli(3,4-etylenodioksytyofen), PEDOT [30]). Pomimo trójwymiarowego charakteru warstw takich materiałów, powinny one wykazywać właściwości typu cienkich warstw (zamiast typu dyfuzyjnego lub mieszanego) zgodne z elektrochemiczną odwracalnością układów. W praktyce, przenoszenie elektronów pomiędzy miejscami redoks musi być szybkie i musi towarzyszyć temu niezakłócone przemieszczanie się przeciwjonów, zapewniające elektroobojętność układu podczas przemian redoks.

Aby osiągnąć ten cel, materiały hybrydowe w postaci warstwy powinny nie tylko być porowate, lecz także zawierać znaczną populację centrów aktywnych redoks [64]. Ponadto, z punktu widzenia potencjalnego praktycznego zastosowania ważną kwestią jest długotrwała stabilność układu.



W pracach [H10, H3, A49] wchodzących w cykl publikacji habilitacyjnych zaproponowałam wytworzenie nowych funkcjonalnych warstw modyfikowanych na elektrodach z węgla szklanego do zastosowań w dziedzinie magazynowania energii. Były to, warstwy organiczno-nieorganiczne składające się z PEDOT, funkcjonalizowanego kwasem PyBA [aby poprawić hydrofilowość materiału i dostarczyć grupy karboksylowe zdolne do koordynacji jonów miedzi(II)], oraz solą miedziową(II) kwasu  $H_3PMo_{12}O_{40}$  typu Keggina. Cechy takie jak: dobre przewodnictwo elektryczne PEDOT, właściwości hydrofilowe i zdolności koordynacyjne PyBA, zdolność jonów miedzi(II) do łączenia się z grupami karboksylowymi i miejscami anionowymi fosfomolibdenianów, jak również wysokie protonowe i mieszano-walencyjne przewodności  $H_3PMo_{12}O_{40}$ , pozwalają na otrzymanie stabilnego materiału kompozytowego charakteryzującego się dość dobrą dynamiką propagacji ładunku. Przez wprowadzenie jonów miedzi(II) do mieszaniny PEDOT/PyBA, puste przestrzenie pomiędzy strukturami polimeru typu ziarnistego powinny zmniejszyć się na skutek możliwych przyciągających wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych i koordynacyjnych jonów Cu(II) z grupami karboksylowymi PyBA i heteropolianionami molibdenianu. Ponadto, wyniki diagnostycznych doświadczeń elektrochemicznych są zgodne z odwracalnym ładowaniem elektrochemicznym warstwy hybrydowej podczas powtarzających się cykli redukcji i utleniania. Atrakcyjność tego układu hybrydowego wynika stąd, że potencjały formalne procesów redoks  $Cu_{1.5}PMo_{12}$  zawierają się w zakresie potencjałów, w którym PEDOT jest przewodzący. Uzyskane warstwy charakteryzują się znacznym upakowaniem (warstwy bardziej zwarte), ale z drugiej strony układ ma nadal charakter porowaty. Utworzenie warstw modyfikowanych PEDOT/PyBA– $Cu_xH_yPMo_{12}O_{40}$  zostało potwierdzone badaniami FTIR, XRD, AFM, SEM oraz metodami elektrochemicznymi. Zaproponowane warstwy modyfikowane zbadalam również (oprócz obrazowania mikroskopowego) jako materiał elektrodowy do zastosowania związanego z magazynowaniem ładunku, stosując metodę zarówno konwencjonalnej voltamperometrii cyklicznej, jak i metody galwanostatyczne. Pomimo tego, że proponowane warstwy mają średnią grubość 0,6  $\mu m$ , materiały wykazują zachowanie odwracalne, charakterystyczne dla szybkich układów typu powierzchniowego na elektrodach. Zastosowanie miedzi(II) powoduje silny efekt stabilizacyjny, bez strat ogólnej dynamiki propagacji ładunku. Choć nie podjęłam próby optymalizacji konstrukcji urządzenia do magazynowania ładunku, to jednak uzyskane parametry (gęstość właściwa, 80 C  $g^{-1}$ ; maksymalna eksperymentalna gęstość energii, 4 Wh  $kg^{-1}$ ; oraz maksymalna eksperymentalna gęstość mocy wynosząca 6,8 W  $kg^{-1}$ ) pozwalają

przypuszczać, że układ jest potencjalnie atrakcyjny do konstrukcji urządzeń akumulujących ładunek przy użyciu elektrod złożonych z cienkich warstw organiczno-nieorganicznych. Podobne parametry (gęstość energii -  $5,4 \text{ Wh kg}^{-1}$  oraz gęstość mocy -  $7,4 \text{ W kg}^{-1}$ ) uzyskałam w innej mojej pracy [H3] dotyczącej akumulacji ładunku z wykorzystaniem warstwy hybrydowej złożonej z polimeru przewodzącego oraz tlenku wolframu.

Ze względu na specyfikę wykorzystanych materiałów, a mianowicie silnie rozwiniętą powierzchnię rzeczywistą (struktura porowata), tego typu urządzenia wykazują się wysokimi wartościami pojemności. Układy te charakteryzowały się dużą stabilnością w czasie pracy. Wykonując 900 cykli ładowania i rozładowania układ wykazywał taką samą pojemność jak przy 50 cyklach. Również trzykrotne użycie układu (3 razy po 900 cykli) w badaniach nie zmieniło jego trwałości. Istotną cechą było wprowadzenie jonów miedzi (II) do mieszaniny PEDOT/PyBA/PMo<sub>12</sub>. Pozwoliło to na otrzymanie bardzo stabilnego materiału hybrydowego, charakteryzującego się dość dobrą dynamiką propagacji ładunku.

Ogniwa paliwowe są urządzeniami w których energia chemiczna jest bezpośrednio przetworzona w energię elektryczną z możliwie wysoką wydajnością. W trakcie pracy ogniw zachodzą procesy elektrochemiczne: na anodzie elektrokatalityczne utlenianie paliwa (np. wodoru lub małych cząsteczek organicznych), natomiast na katodzie następuje redukcja tlenu, i w konsekwencji produktami tych procesów są: energia elektryczna, ciepło i woda, a w przypadku użycia małych cząstek organicznych także dwutlenek węgla. W tym kontekście paliwo jest nie tylko nośnikiem energii, ale może służyć jako układ chemiczny do magazynowania energii. W ogniwach paliwowych przebieg procesów elektrodowych zależy w dużej mierze od rodzaju elektrolitu, oraz od materiału katalicznego (warstw katalitycznych) jaki został zastosowany do wytworzenia odpowiednich elektrod.

Alternatywnym paliwem anodowym dla ogniw niskotemperaturowych w stosunku do wodoru są małe cząsteczki organiczne, zwłaszcza alkohole (na przykład metanol, etanol, glikol etylenowy i izopropanol), ponieważ mają one dużą gęstość energii, dużą wydajność objętościową, możliwość stosowania w różnych urządzeniach przenośnych oraz prostsze sposoby transportu [65-66]. Najważniejszy problemem podczas elektrokatalitycznego utleniania małych cząsteczek organicznych (z wyjątkiem metanolu) do CO<sub>2</sub> wiąże się z rozerwaniem wiązania C–C, które ma dość wysoką energię aktywacji, ponadto obecność więcej niż jednego atomu węgla w alkoholach znacznie zwiększa liczbę pośrednich

produktów utleniania, a tym samym obniża wydajność ogniwa paliwowego. Z drugiej strony, całkowita konwersja alkoholi do dwutlenku węgla w środowisku kwaśnym, z teoretycznego punktu widzenia może dostarczyć dużych ilości elektronów. W przypadku glikolu etylenowego teoretyczny proces elektROUTLENIANIA w środowisku kwaśnym powinien przebiegać z zaangażowaniem 10-elektronów na cząsteczkę, lecz w rzeczywistości podczas utlenienia powstaje szereg produktów częściowych, takich jak: aldehyd glikolowy, glioksal, kwas glikolowy czy kwas szczawiowy [67-68]. Otrzymane produkty częściowo adsorbują się na powierzchni katalizatora (platyny) blokując powierzchnię i utrudniając dostęp glikolu etylenowego. Z uwagi na te komplikacje prowadzi się poszukiwania odpowiedniego katalizatora, który pozwoli na całkowite elektROUTLENIANIE glikolu etylenowego do CO<sub>2</sub> oraz zapobiegnie zatruciu powierzchni przez produkty pośrednie.

W porównaniu z innymi metalami szlachetnymi, platyna jest metalem najbardziej efektywnym w procesie rozerwania silnego wiązania C-C podczas utleniania małych cząsteczek organicznych zawierających więcej niż jeden atom węgla. Jednakże równoczesna adsorpcja produktów utleniania powoduje blokowanie powierzchni katalizatora - platyny. Aby poprawić kinetykę reakcji rozrywania wiązania C-C i aby wspomóc desorpcję produktów pośrednich (np. CO), jednym ze sposobów jest wytworzenie katalizatorów dwu- lub trójskładnikowych na bazie Pt przez wbudowanie ich w strukturę innego metalu (np. Ru, Sn, Mo, W, Ir oraz Rh) [69-70]. Wyższa aktywność stopów na bazie platyny z metalami przejściowymi jest prawdopodobnie związana z tym, że dostarczają one dużą liczbę grup OH<sup>-</sup>, która silnie przyczynia się do usuwania produktu pośredniego CO przy wcześniejszych potencjałach, niż w przypadku czystej Pt [71]. Ponadto, obecność dodatkowych metali przejściowych w strukturze nanocząstek może również przyczyniać się do modyfikacji elektronowej poprzez "efekt ligandowy", skutkując mniejszą energią wiązania CO na platynie [72], co w rezultacie, zmniejsza nadpotencjał procesu anodowego. Jedną z licznych, przedstawionych w literaturze strategii zwiększania elektrokatalitycznej aktywności katalizatora na bazie platyny przy utlenianiu małych cząsteczek organicznych (np. metanolu, etanolu, glikolu etylenowego) jest wykorzystanie tlenków różnych metali przejściowych (np. WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz CeO<sub>2</sub>) oraz heteropolikwasów i ich soli [73-74].

Podwyższenie reaktywności katalitycznej dzięki zastosowaniu tlenków metali przejściowych jest związane z możliwością transportu atomu tlenu od warstwy katalitycznej (matrycy tlenkowej) do cząstki reagenta w trakcie utleniania tlenku. Niektóre z tych pomocniczych materiałów, takie jak TiO<sub>x</sub> i WO<sub>x</sub>, są znane z tego, że działają jako

współkatalizatory, zwiększając tym samym ogólną aktywność Pt [18,45]. W celu wyeliminowania desorbowania się heteropolikwasów stabilizujących nanocząstki Pt, zaproponowano warstwę modyfikowaną składającą się z Pt/Sn/Vulcan, Pt/Rh/Vulcan oraz soli cesowej heteropolikwasu wolframowego. Podstawienie w miejsce protonu dużych kationów metali w strukturze heteropolikwasu pozwala na otrzymanie materiału o dużo większym rozwinięciu powierzchni i mniejszej rozpuszczalności. W literaturze można znaleźć wiele przykładów wykorzystania cesowych soli heteropolikwasów w katalizie np. acyloowania [75], alkilowania związków aromatycznych [76], izomeryzacji [77] i bezpośredniego rozkładu estrów [66].

Obiecujące wyniki i zdecydowaną nowością było wykorzystanie warstw modyfikowanych (elektrokatalizatorów) złożonych z soli cesowej kwasu fosforowolframowego z nanocząstkami Pt/Sn/Vulcan oraz Pt/Rh/Vulcan jako katalizatorów reakcji elektrotleniania glikolu etylenowego ( $C_2H_6O_2$ ) [H9]. Zaproponowane matryce soli cesowej heteropolikwasu wolframowego wykazują się znaczną trwałością fizykochemiczną oraz odwracalnością przeniesienia elektronu w reakcji redoks. Zastosowanie soli heteropolikwasu do modyfikacji nanocząstek metalicznych na bazie platyny wydaje się być uzasadnione ze względu na pozytywny wpływ tlenków metali przejściowych na elektrotlenianie metanolu, co znajduje potwierdzenie we wcześniejszych doniesieniach literaturowych [78]. Heteropolisole są bardziej trwałe niż czysty kwas i są one zasadniczo kationowymi przewodnikami o zależności temperaturowej zwykle wykazywanej przez stałe przewodniki jonowe (wyższa ruchliwość jonów w wyższej temperaturze). Nawet w temperaturze pokojowej poprawiają one ruchliwość i dostępność protonów na powierzchni katalizatora w stosunku do heteropolikwasów. Cecha ta prowadzi do wzmożenia procesów elektrochemicznych katalizowanych przez kwas, w których zaadsorbowane produkty pośrednie (np. CO) mogą być w łatwy sposób usuwane.

Z przeprowadzonych pomiarów przy użyciu techniki TEM i SEM wynika że wszystkie warstwy modyfikowane mają dobrze rozwiniętą powierzchnię aktywną, co korzystnie wpływa na dostęp glikolu etylenowego do centrów platyny, taki dostęp jest wymagany dla aktywności katalitycznej tych układów (PtSn, PtRh niemodyfikowanych jak i modyfikowanych solą cesową heteropolikwasu wolframowego).

Analiza XRD pozwala na obliczenie średniej wielkości krystalitów z zastosowaniem równania Scherrera. Średnie rozmiary nanocząstek PtSn/C i PtRh/C zmodyfikowane solą cesową heteropolikwasu wolframowego leżą w wąskich zakresach, odpowiednio  $(5-8) \pm 1$  nm, i  $(6-9) \pm 1$  nm. Wynik ten jest zgodny z pomiarami uzyskanymi metodą TEM. W wyniku modyfikowania nanocząstek PtSn/C oraz PtRh/C cienkimi warstwami soli heteropolikwasu na krzywych woltamperometrycznych można zaobserwować wzrost wartości gęstości prądu w całym zastosowanym zakresie potencjałów w porównaniu z nanocząstkami niemodyfikowanymi, co jest korzystne z praktycznego działania ogniwa paliwowego. Ponadto badania te wskazują, że obecność soli kwasu fosforowolframowego w układzie katalitycznym może spowodować wzrost stężenia powierzchniowego okso grup na powierzchni katalizatora lub w jego biskim sąsiedztwie, co prowadzi do szybszego usuwania produktów pośrednich. Równoległe prowadzone były badania nad określeniem stabilności układu modyfikowanego i niemodyfikowanego solą cesową heteropolikwasu wolframowego (PtSn/C, PtRh/C) w roztworze  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  etylenu glikolowego w  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Z badań wynika że modyfikacja nanocząstek solą cesową heteropolikwasu wolframowego poprawia stabilność katalizatora. Przeprowadzone zostały również wstępne testy w ogniwie paliwowym z wykorzystaniem nanocząstek typu PtSn / Vulcan modyfikowanych solą cesową heteropolikwasu wolframowego, które wskazują zarówno wyższą gęstość prądową jak i wyższą uzyskiwaną moc ogniwa, w odniesieniu do katalizatora niemodyfikowanego PtSn / Vulcan.

Badania przeprowadzone w niskotemperaturowym ogniwie paliwowym wskazują że modyfikacja katalizatora katodowego solą cesową heteropolikwasu wolframowego (CsPTA) polepsza parametry pracy ogniwa. Badany układ charakteryzował się większą tolerancją wobec glikolu etylenowego niż układ bez soli cesowej heteropolikwasu. Można na tej podstawie wysunąć wniosek o rozwinięciu powierzchni i wzroście przewodnictwa elektronowego po wprowadzeniu do matrycy CsPTA.

#### 4.6. Posumowanie, najważniejsze osiągnięcia naukowe

Jednym z głównych wyróżników badań, realizowanych przeze mnie w zakresie otrzymywania i charakterystyki elektrochemicznej elektrod modyfikowanych wybranymi tlenkami metali, jest możliwość zaimplementowania ich wyników w praktyce. Zawierają one także aspekty nowości naukowych. Główne wyniki tych badań przedstawiam poniżej:

- Zaproponowałam i opracowałam metodologię otrzymywania nowych układów zawierający w swoim składzie polimery przewodzące oraz heteropolikwasy o strukturze Keggina oraz ich sole (PEDOT/PyBA, PEDOT/PyBA/ $\text{PMo}_{12}$ , PEDOT/PyBA/ $\text{SiM}_{12}$ , PEDOT/PyBA/ $\text{SiW}_{12}$ , PEDOT/PyBA/ $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , PEDOT/PyBA/ $\text{Ni}_{1.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ )

Moje badania pozwoliły na lepsze zrozumienie właściwości elektrochemicznych poszczególnych składników warstw modyfikowanych w kontekście poprawy ich stabilności oraz dynamiki i selektywności transportu ładunku.

Zbadałam ich właściwości pod kątem zastosowania w ochronie przed korozją.

- Zaprojektowałam i wytworzyłam na powierzchni implantu tytanowego powłoki hydroksyapatytu ze stałą zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz zmienną, wzrastającą zawartością tlenku metalu przejściowego  $\text{ZrO}_2$  metodą natryskiwania plazmowego, poprawiając adhezję powłoki do stopu tytanu.
- Zaproponowałam i wykazałam podwyższone zdolności do akumulacji ładunku nowego materiału opartego na soli miedziowej heteropolikwasu typu Keggina PEDOT/PyBA/ $\text{Cu}_{1.5}\text{PMo}_{12}$  oraz PEDOT/ $\text{WO}_3$  w układach pseudopojemnościowych
- Zbadałam i określiłam charakterystykę elektrochemiczną w nieobecności zewnętrznego elektrolitu podstawowego mało znanego kryształu heteropolikwasu  $\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{BW}_{12}$ ), z możliwością potencjalnego zastosowania w akumulacji ładunku.
- Zaprojektowałam, przygotowałam oraz scharakteryzowałam elektrochemicznie układ katalityczny złożony ze stopów na bazie platyny (PtSn i PtRh) oraz soli cesowych kwasu fosforowolframowego do elektrotlenienia glikolu etylowego w środowisku kwaśnym, wraz z zastosowaniem w ogniwach paliwowych

#### **4.7. Krótki opis pozostałych prac opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports***

Oprócz badań związanych bezpośrednio z cyklem prac habilitacyjnych zajmowałam się także nowymi materiałami, zdolnymi do akumulacji wodoru [A2, A4-5, A9]. Badania materiałów wodorochłonnych typu AB<sub>5</sub> prowadziłam na jednofazowych stopach litowych oraz kompozytowych materiałach proszkowych bazujących na związku metalicznym LaNi<sub>5</sub>, gdzie Ni częściowo podstawiony był metalami amfoterycznymi (Co, Al, Bi, Sn, Mg). Podstawienie tych pierwiastków okazało się być korzystne ze względu na łatwość ich reagowania z silnie alkalicznym roztworem KOH, co wiąże się z aktywowaniem warstw powierzchniowych materiału. Obecność niektórych pierwiastków prowadziła do poprawy kinetyki reakcji wodorowania i desorpcji wodoru. W pracach tych dokonano również charakterystyki korozyjnej tych stopów w środowisku KOH. W jednej z prac [A6] skupiłam się z współautorką na modyfikacji powierzchni stopu AB<sub>5</sub> heteropolikwasem. Wstępne badania elektrochemiczne wykazały wzrost ilości pochłoniętego wodoru i wzrost gęstości prądu wymiany dla stopu modyfikowanego w stosunku do niemodyfikowanego.

Następnym kierunkiem moich badań elektrochemicznych, oprócz prac wchodzących w skład habilitacji, była modyfikacja powierzchni stali stopowych oraz elektrod z węgla szklanego polimerem przewodzącym PEDOT oraz kwasem 4-aminobenzoesowym z wodnych roztworów micelarnych [A7-8]. W pracach tych zastosowano trzy rodzaje surfaktantów (niejonowy, kationowy oraz anionowy) celem zwiększenia stopnia rozproszenia trudno rozpuszczalnego monomeru w wodzie. Dokonano również analizy jaki wpływ miał zastosowany surfaktant na właściwości w ochronie przed korozją stali stopowych modyfikowanych polimerem PEDOT/ABA. Zbadano również właściwości ochronne stali nierdzewnej modyfikowanych warstwami PEDOT/ABA/heteropolikwas [A18, A27].

Część publikacji poświęcona była zagadnieniom modyfikacji powierzchni stali stopowych warstwami zawierającymi w swoim składzie: rodaninę/polimer przewodzący [A17] oraz rodaninę/silan [A1, A19, A30] i zastosowanie ich w ochronie przed korozją.

**4.8. Literatura**

1. E. Armelin, Á. Meneguzzi, C. A. Ferreira, C. Alemán, *Surface and Coatings Technology*, 203, 24, (2009), 3763
2. J. Zhang, Y. Shi, Y. Ding, W. Zhang, G. Yu, *Nano Lett.*, 16, 11 (2016) 7276
3. Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 39, (2010) 13612
4. A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nature Materials* 4, (2005) 366
5. S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, J. N. Coleman, *ACS Nano*, 3, 7, (2009) 1767
6. R. J. Mortimer, *Chem. Soc. Rev.*, 26, (1997)147
7. P. R. Somani, S. Radhakrishnan, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 1-2, (2003) 117
8. P. P. Deshpande, D. Sazou, *Corrosion Protection of Metals by Intrinsically Conducting Polymers*, 2015 by CRC Press
9. Lin-Xia Wang, Xin-Gui Li, Yu-Liang Yang, *Reactive & Functional Polymers* 47 (2001) 125–139
10. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1983)
11. J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 327
12. R. G. Finke, M. W. Droege, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1006
13. M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin –Frere, M. T. Pope., *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2662
14. A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe, PWN Tom II Warszawa 2002
15. Y.P. Jeanin, *Chem. Rev.*, 98 (1998) 51
16. A.J. Brideman, *Chem. Phys.*, 287 (2003) 55
17. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franc, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 207
18. P.J. Kulesza, I.S. Pieta, I.A. Rutkowska, A. Wadas, D. Marks, K. Klak, L. Stobinski, J.A. Cox, *Electrochim Acta* 110, (2013) 474
19. D. Ingersoll, P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J Electrochem. Soc.* 141 (1994) 140
20. P. J. Kulesza, L.R. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 25, (1993) 11878
21. Y. Ren, M. Wang, X. Chen, B. Yue, H. He, *Materials*, 8, (2015)1545



22. J. Heinze, Electronically Conducting Polymers, in Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Heidelberg, 152 (1990)
23. G. Inzelt, Conducting Polymers, Springer Verlag, Heidelberg, (2008)
24. K. Darowicki, J. Kawula, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4829–4839
25. W. Li, J. Chen, J. Zhao, J. Zhang, J. Zhu *Mater Lett* 59 (2005) 800
26. J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska *J Electroanal Chem* 489 (2000) 17
27. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Mater Chem Phys* 61 (1999) 173
28. X. Du, Z. Wang, *Electrochim Acta*, 48 (2003) 1713
29. T.K. Das, S. Prusty, *Polym-Plast Technol Eng* 51(2012)1487
30. L. Adamczyk, P.J. Kulesza, K. Miecznikowski, B. Palys, M. Chojak, D. Krawczyk, *J Electrochem Soc* 152 (2005) E98–E103
31. N. Sakmeche, J.J. Aron, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze, *Electrochim Acta* 45 (2000) 1921
32. Z. Dong, W.H. Smyl, H.S. White, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2152
33. P. R. Bangal, S. Chakravorti, G. Mustafa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113, 1 (1998) 35
34. M. Łapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Pol. J. Chem.* 65 (1991) 1547
35. M. Łapkowski, *Zeszyty naukowe Nr 1056, Politechnika Śląska, Gliwice* (1990)
36. V.W. Day, W.G. Klemperer, *Science* 228 (1985) 533
37. P. Gomez-Romero, N. Casan-Pastor, *J Phys Chem* 100 (1996) 12448
38. P.J. Kulesza, M. Bandoch, *J. Electroanal. Chem.* 323 (1992) 131
39. G. Bidan, G.M. Genies, M. Lapkowski, *Synth. Met.* 31 (1989) 327
40. E.O. North, *Inorg. Synth.* 1 (1939) 129
41. K.B. Tayeb, e. Larmonier, C. Lancelot, M. Fournier, E. Payen, F. Bertoncini, A. Bonduelle, *C. R. Chimie* 12 (2009) 692
42. P. J. Kulesza, L. R. Faulkner, *Colloids and Surfaces*, 41(1989) 123.
43. P.J. Kulesza, J.A. Cox, *Electroanalysis* 10 (1998) 73
44. P.J. Kulesza, B. Karwowska, *J Electroanal Chem* 401 (1996) 201
45. P.J. Kulesza, M.A. Malik, *Solid-State Voltammetry*. In: Wieckowski A (ed) *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, (1999) Marcel Dekker, New York, pp 673–688
46. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. (2001) Wiley, New York

47. T. A. Skotheim (Ed.), Handbook of Conducting Polymers, 1 and 2, Marcel Dekker, New York, 1986
48. C. Robert, D.D. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 92nd edition, CRC Press, (2011-2012)
49. P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling, D. Sazou J. Coat. Technol. Res., 11, 4 (2014) 473
50. P. P. Deshpande, D. Sazou, Corrosion Protection of Metals by Intrinsically Conducting Polymers, 2016 by Taylor & Francis Group, LLC
51. G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, J. Solid State Electrochem., 6 (2002) 85-100
52. Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE International, (2005) The Corrosion Society
53. A.J. Sedriks, Corrosion of stainless steel (1996) John Wiley and Sons, Inc., New York, NY (United States)
54. G. Mu, X. Li, Q. Qu, J. Zhou, Corrosion Science 48 (2006) 445–459
55. A. Dudek, Optica Applicata, 39,4 (2009), 825
56. C. Piconi, G. Maccauro, Biomaterials 20, 1 (1999), 1
57. A. Lisowska-Oleksiak, A. P. Nowak, M. Wilamowska, Acta Energetica, 11 (2011) 71-79
58. T. Brousse, D. Belanger, J.W. Long, J Electrochem Soc 162, 5 (2015) A5185
59. P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Mater Sci 343 (2014) 1210
60. M. Winter, R.J. Brodd, Chem Rev 104 (2004) 4245
61. B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications (1999) Kluwer Academic, Plenum Publishers
62. G.A. Ragoisha, Y.M. Aniskevich, False capacitance of supercapacitors, (2016) <http://arxiv.org/abs/1604.08154>
63. P.J. Kulesza, M. Chojak, K. Karnicka, K. Miecznikowski, B. Palys, A. Lewera, A. Wieckowski, Chem Mater 16 (2004) 4128
64. P.J. Kulesza, E. Dickinson, M.E. Williams, S.M. Hendrickson, M.A. Malik, K. Miecznikowski, R.W. Murray, J Phys Chem B 105 (2001) 5833
65. H. Siwek, W. Tokarz, J. Kotowski, P. Piela, A. Czerwiński, Przemysł Chemiczny, 84, 11 (2005) 857
66. J. Sobkowski, A. Czerwiński, J. Phys. Chem., 89 (1985) 365.

- 
67. Q.Y. Qian, C. Yang, Y.G. Zhou, S. Yang, X.H. Xia, *J Electroanal Chem*, 660 (2011) 57
68. J. Barroso, A.R. Pierna, T.C. Blanco, *J Power Sources*, 196 (2011) 4193
69. K. Miecznikowski, P.J. Kulesza, *J Power Sources*, 196 (2011) 2595
70. K. Miecznikowski, *J Solid State Electrochem*, 16 (2012) 2723
71. Z.X. Liang, T.S. Zhao. Catalysts for alcohol-fuelled direct oxidation fuel cells. RSC Energy and Environment Series No. 6. (2012) The Royal Society of Chemistry
72. J.R. Kitchin, J.K. Norskov, M.A. Barteau, J.G. Chen. *Phys Rev Lett*, 93 (2004) 156801.
73. P.J. Barczuk, A. Lewera, K. Miecznikowski, A. Zurowski, P.J. Kulesza, *J Power Sources*, 195 (2010) 2507
74. M. Chojak, A. Kolary-Zurowska, R. Włodarczyk, K. Miecznikowski, K. Karnicka, B. Palys, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 5574
75. A. Lewera, P.J. Barczuk, K. Skorupska, K. Miecznikowski, M. Salamonczyk, P.J. Kulesza, *J Electroanal Chem*, 662 (2011) 93
76. D.M. Han, Z.P. Guo, R. Zeng, C.J. Kim, Y.Z. Meng, H.K. Liu. *Int J Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2426
77. R. Włodarczyk, M. Chojak, K. Miecznikowski, A. Kolary, P.J. Kulesza, R. Marassi. *J Power Sources*, 159 (2006) 802
78. M. Renzi, P. Mignini, G. Giuli, R. Marassi, F Nobili, *Int J Hydrogen Energy*, 41 (2016) 11163

4.9. Wykaz innych (nie wchodzących w skład osiągnięcia wymienionego w pkt 4) opublikowanych prac naukowych

Pozostałe publikacje z listy filadelfijskiej		
L.p.	Autor/Autorzy, tytuł, czasopismo, data wydania strony	IF
A1	E. Owczarek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Electrochemical and anticorrosion properties of bilayer polyrhodanine /isobutyltriethoxysilane coatings.</i> Journal of Applied Electrochemistry, 46,6,1 (2016) 635-643	IF <sub>(2015)</sub> = 2,223
A2	K. Giza, <b>L. Adamczyk</b> , A. Hackemer, H. Drulis, H. Bala <i>Preparation and Electrochemical Properties of La<sub>2</sub>MgNi<sub>8</sub>Co<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Al or In; x = 0 or 0.2) Hydrogen Storage Alloys.</i> Journal of Alloys and Compounds, 645, 1(2015) S490-S495;	IF <sub>(2015)</sub> = 3,014
A3	A. Dudek, A. Wrońska, <b>L. Adamczyk</b> <i>Surface Remelting of 316 L + 434 L Sintered Steel: Microstructure and Corrosion Resistance</i> Journal of Solid State Electrochemistry, 18, 11(2014) 2973-2981;	IF <sub>(2015)</sub> = 2,327
A4	H. Bala, M. Dymek, <b>L. Adamczyk</b> , K. Giza, H. Drulis <i>Hydrogen Diffusivity, Kinetics of H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> Charge Transfer and Corrosion Properties of LaNi<sub>5</sub>-Powder, Composite Electrodes in 6 M KOH Solution,</i> Journal of Solid State Electrochemistry, 18, 11(2014) 3039-3048;	IF <sub>(2015)</sub> = 2,327
A5	H. Drulis, A. Hackemer, P. Głuchowski, K. Giza, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Gas Phase Hydrogen Absorption and Electrochemical Performance of La<sub>2</sub>(Ni,Co,Mg,M)<sub>10</sub> Based Alloys,</i> International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 2423-2429;	IF <sub>(2015)</sub> = 3,205
A6	K.Giza, <b>L. Adamczyk</b> <i>Influence of H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> on Electrochemical Properties of LaCo<sub>4.8</sub>Bi<sub>0.2</sub> Alloy</i> Central European Journal of Chemistry, 11, 3 (2013) 330-334:	IF <sub>(2015)</sub> = 1.329
A7	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak, H. Bala <i>Corrosion Resistance of Stainless Steel Covered by 4-Aminobenzoic Acid Films.</i> Central European Journal of Chemistry, 10,5 (2012)1657-1668;	IF <sub>(2015)</sub> = 1.329
A8	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak, H. Bala <i>Protective Properties of PEDOT/ABA Coatings Deposited from Micellar Solution on Stainless Steel = Właściwości ochronne powłok PEDOT/ABA osadzanych z środowiska micelnego na stali nierdzewnej,</i> Archives of Metallurgy and Materials, 56, 4 (2011) 883-889:	IF <sub>(2015)</sub> = 1.090
A9	K. Giza, W. Iwasieczko, V.V. Pavlyuk, H. Bala, H. Drulis, <b>L. Adamczyk</b> <i>Hydrogen Absorption and Corrosion Resistance of LaNi<sub>4.8</sub>Al<sub>0.2</sub> and LaNi<sub>4.8</sub>Al<sub>0.1</sub>Li<sub>0.1</sub> Alloys,</i> Journal of Alloys and Compounds, 429, (2007) 352-356;	IF <sub>(2015)</sub> = 3,014

<b>Pozostałe prace z listy filadelfijskiej opublikowane przed doktoratem</b>		
A10	<b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza, K. Miecznikowski, B. Palys, M. Chojak, D. Krawczyk <i>Effective Charge Transport in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Based Hybrid Films Containing Polyoxometallate Redox Centers</i> , Journal of the Electrochemical Society, 152, 3 (2005) E98-E103:	<b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = 3,014
A11	K. Karnicka, M. Chojak, K. Miecznikowski, M. Skunik, B. Baranowska, A. Kolary, A. Piranska, B. Palys, <b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza. <i>Polyoxometallates as Inorganic Templates for Electrocatalytic Network Films of Ultra-Thin Conducting Polymers and Platinum Nanoparticles</i> , Bioelectrochemistry, 66 (2005)79-83:	<b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = 3,556
A12	K. Miecznikowski, M. Chojak, W. Stepłowska, O. Makowski, P.J. Kulesza, <b>L. Adamczyk</b> , M. Malik, M. Gałkowski, H. Bala <i>Two-Layer Structures of Ultra-Thin Metal Hexacyanoferrate Films: Charge Trapping and Possibility of Application to Corrosion Protection</i> . Polish Journal of Chemistry, 78, 9 (2004)1183-1193:	<b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = 0,640
A13	M. Gałkowski, M. Malik, P.J. Kulesza, H. Bala, K. Miecznikowski, R. Włodarczyk, <b>L. Adamczyk</b> , M. Chojak, <i>Protection of Steel Against Corrosion in Aggressive Medium by Surface Modification with Multilayer Polyaniline - Based Composite Film</i> , Journal of the Electrochemical Society, 150, 6 (2003)B249-B253:	<b>IF</b> <sub>(2015)</sub> = 3,014
<b>Rozdział w monografii o zasięgu międzynarodowym</b>		
A14	P.J. Kulesza, K. Karnicka, M. Chojak, K. Miecznikowski, M. Skunik, B. Baranowska, A. Kolary, <b>L. Adamczyk</b> <i>Electrocatalytic Network Film of Polyaniline Linked Phosphomolybdate Covered Platinum Nanoparticles</i> , Electrode Processes VII. Ed. Viola. I. Birss. Pennington: Electrochemical Society, (2004)165-174; ISBN 1-56677-473-X, Fragment w książce.	Recenzowane
<b>Publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie A, Punktowane czasopisma w bazie B, MNiSzW</b>		
<b>L.p.</b>	<b>Autor/Autorzy, tytuł, czasopismo, data wydania strony</b>	<b>Liczba punktów przyznawanych za publikację w tych czasopismach (2015). Publikacje recenzowane</b>
A15.	A. Dudek, L. Adamczyk, B. Lisiecka, M. Janik <i>Odporność korozyjna kompozytów Ti-6Al-4V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> otrzymanych metodą SPS</i> Ochrona przed Korozją, 59, 7 (2016) 244-247	12
A16.	K. Giza, <b>L. Adamczyk</b> , H. Drulis, H. Bala <i>Elektrochemiczna charakterystyka materiałów wodorochłonnych La<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>CoAl<sub>x</sub> (x = 0,2; 0,3 lub 0,4)</i> , Ochrona przed Korozją, 58, 7 (2015) 258-260;	12
A17.	<b>L. Adamczyk</b>	12

	<i>Ochrona stali nierdzewnej za pomocą antykorozyjnych powłok poli(3,4-etylenodioksytiofen)/rodanina, Ochrona przed Korozją 56, 7 (2013) 286-291;</i>	
A18.	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak <i>Własności ochronne modyfikowanych powłok kompozytowych typu PEDOT/ABA/PMo<sub>12</sub> na stali nierdzewnej, Ochrona przed Korozją, 55, 11 (2012) 470-472</i>	12
A19.	E. Owczarek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Ocena własności ochronnych starzonych powłok silanowych na żelazie, Ochrona przed Korozją, 55, 11 (2012) 528-530</i>	12
A20.	H. Bala, <b>L. Adamczyk</b> , E. Owczarek, T. Gruetzner, B.C. Seyfang <i>Inhibowanie korozji stali AISI 316L w stężonym kwasie octowym zawierającym dodatki NaCl, Ochrona przed Korozją, 55, 11 (2012) 460-463</i>	12
A21.	<b>L. Adamczyk</b> , K. Giza, H. Drulis, H. Bala, A. Hackemer <i>Elektrosorpcja wodoru przez stopy na bazie LaNi<sub>3,6</sub>(Co,Mn,Al)<sub>1,2</sub>In<sub>0,2</sub>. Ochrona przed Korozją, 55, 4 (2012) 182-184;</i>	12
A22.	<b>L. Adamczyk</b> , K. Giza, H. Bala, H. Drulis <i>Dyfuzyjność i efektywność elektrosorpcji wodoru w stopach La(Ni,Co,Al)<sub>5</sub> dotowanych cynkiem, Ochrona przed Korozją, 55, 11 (2012) 473-476</i>	12
A23.	A.Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Wpływ rodzaju elektrolitu w roztworze modyfikacyjnym na własności ochronne powłok PEDOT/ABA wytwarzanych na stali nierdzewnej X20Cr13, Ochrona przed Korozją, 54, 7 (2011) 466-469</i>	12
A24.	E. Owczarek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Wpływ amoniaku na własności ochronne starzonych powłok silanowych na stali nierdzewnej. Ochrona przed Korozją, 54, 7 (2011) 464-466</i>	12
A25.	Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Przydatność wodnego układu micelnego do elektrochemicznego osadzania ochronnych powłok PEDOT/ABA na stali nierdzewnej, Ochrona przed Korozją, 54, 4-5 (2011) 233-236</i>	12
A26.	E. Owczarek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Ochrona stali X20Cr13 za pomocą starzonych powłok silanowych. Inżynieria Materiałowa, 32, 4, 182, (2011) 655-657;</i>	13
A27.	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak <i>Zastosowanie powłok PEDOT/ABA/PMo<sub>12</sub> w ochronie przed korozją stali nierdzewnej X20Cr13, Inżynieria Materiałowa, 32, 4, 182, (2011) 297-300</i>	13
A28.	<b>L. Adamczyk</b> , A. Królikowski, P. J. Kulesza <i>Ochrona stali X20Cr13 za pomocą powłoki kompozytowej poli (4,3-etylenodioksytiofen)/kwas benzopirolowy/kwas fosforomolibdenowy, Ochrona przed Korozją, 54, 7 (2011) 458-461</i>	12
A29.	Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Wytwarzanie kompozytowych powłok ochronnych PEDOT/ABA na stali nierdzewnej w warunkach potencjostatycznych, Ochrona przed Korozją, 53, 11 (2010) 619-622</i>	12
A30.	E. Owczarek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Własności ochronne starzonych powłok silanowych na stali</i>	12

	<i>nierdzewnej, Ochrona przed Korozją, 53, 11 (2010) 608-609;</i>	
A31.	A. Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> <i>Zależność właściwości ochronnych powłok hybrydowych PEDOT/ABA wytworzonych na stali nierdzewnej od czasu ich elektroosadzania Ochrona przed Korozją, 53, 4-5 (2010) 302-304</i>	12
A32.	<b>L. Adamczyk</b> <i>Zastosowanie powłok kompozytowych na bazie poli(3,4-etylenodioksytiofenu), kwasu krzemododekawolframowego i kwasu 4-benzopiroloowego do ochrony stali X20Cr13 przed korozją, Ochrona przed Korozją, 53, 4-5 (2010) 282-285;</i>	12
A33.	<b>L. Adamczyk</b> <i>Dobór parametrów osadzania powłok kompozytowych na bazie poli(3,4-etylenodioksytiofenu) (PEDOT), kwasu benzopiroloowego (PyBA) oraz fosforomolibdenianu niklu (<math>Ni_{1,5}PMo_{12}</math>) na odporność korozyjną stali X20Cr13, Ochrona przed Korozją, 53, 11 (2010) 538-541</i>	12
A34.	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak <i>Wpływ stężenia składników w procesie elektroosadzania na właściwości ochronne powłok PEDOT/PyBA, Ochrona przed Korozją, 53, 11 (2010) 535-538</i>	12
A35.	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak <i>Zastosowanie powłok kompozytowych na bazie kwasu 4-aminobenzoesowego (4-ABA) i poli(3,4-etylenodioksytiofenu) (PEDOT) w ochronie stali X20Cr13 przed korozją. Ochrona przed Korozją, 52, 11 (2009) 465-468</i>	12
A36.	Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Ocena przydatności kwasu 4-aminobenzoesowego (4-ABA) do wytwarzania powłok ochronnych na stali nierdzewnej, Ochrona przed Korozją, 52, 4-5 (2009) 188-192</i>	12
A37.	<b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza <i>Zastosowanie warstwy poly(3,4-etylenodioksytiofen) / jon azotanowy (V) w ochronie przed korozją wżerową, Ochrona przed Korozją, 50, 11 s/A/ (2007) 47-50</i>	12
A38.	<b>L. Adamczyk</b> , M. Gwoździk <i>Odporność korozyjna stali X39Cr13 azotowanej jarzeniowo, Ochrona przed Korozją, 50, 11 s/A/ (2007) 215-218</i>	12
A39.	M. Gwoździk, <b>L. Adamczyk</b> , Z. Nitkiewicz, T. Frączek <i>Charakterystyki korozyjne i odporność na ścieranie po azotowaniu stali martenzytycznej przeznaczonej na instrumentarium medyczne, Ochrona przed Korozją, 50, 11 s/A/ (2007) 230-233</i>	12
A40.	<b>L. Adamczyk</b> , M. Jachowicz, B. Wendler, M. Gałkowski <i>Właściwości ochronne powłoki SiC osadzonej na stali typu 2H13. Ochrona przed Korozją, 49, 11 (2006) 255-258</i>	12
A41.	B. Wendler, M. Jachowicz, M. Karolus, <b>L. Adamczyk</b> , A. Rylski <i>Powłoki ochronne SiC, SiCN i SiN na stopach metali osadzone reakcyjną metodą magnetronową przy niskich temperaturach. Inżynieria Materiałowa, 27, 3 (2006) 551-553;</i>	13
A42.	<b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza, K. Giza <i>Ochrona stali typu 2H13 za pomocą powłoki z polimeru przewodzącego.</i>	12

	Ochrona przed Korozją, 49, 11/ s/A/ (2006) 90-93;	
A43.	<b>L. Adamczyk</b> , P.J. Kulesza , K. Miecznikowski <i>Possibility of Application of Composite Films of Poly (3,4 - Etylenodioxityiophene) and Dodecamolybdophosphate to the General Corrosion Protection</i> , Inżynieria Powierzchni, 2A (2005) 205-209	8
A44.	K. Giza, H. Bala, <b>L. Adamczyk</b> , K. Gęsiarz, I. Przerada, E Owczarek, B. Rożdżyńska-Kiełbik <i>Ocena odporności korozyjnej proszków żelaza spajanych żywicą epoksydową</i> . Ochrona przed Korozją, 11, s/A/ (2005) 39-44	12
<b>Fragmety w monografiach i książkach polskojęzycznych</b>		
<b>L.p.</b>	<b>Autor/Autorzy, tytuł, czasopismo, data wydania strony</b>	
A45.	<b>L. Adamczyk</b> , A. Pietrusiak, H. Bala <i>Ochrona stali nierdzewnej za pomocą antykorozyjnych powłok PEDOT/ABA</i> . New Technologies and Achievements in Metallurgy and Materials Engineering. Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, (2012) 851-855; Fragment w monografii	Recenzowane
A46.	A. Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Ocena przydatności powłok PEDOT/ABA do ochrony przed korozją stali nierdzewnej</i> . Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. XII Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Cz.2. Częstochowa: Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, (2011) 554-557, Seria: Monografie Nr 15. Fragment w monografii	Recenzowane
A47.	A. Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> , H. Bala <i>Własności ochronne powłok PEDOT/ABA wytworzonych galwanostatycznie na stali nierdzewnej</i> , XXXVIII Szkoła Inżynierii Materiałowej. Kraków: Wydawnictwo AGH, (2010) 329-332; Fragment w monografii	Recenzowane
A48.	<b>L. Adamczyk</b> , P. J.Kulesza <i>Ochrona stali stopowej przed korozją za pomocą powłoki kompozytowej poli(3,4-etylenodioxityiofen)/kwas krzemomolibdenowy</i> , Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej. Pr. zbior. pod red. nauk. Lecha Szecówki, Częstochowa: Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, (2008) 11-14; rys.bibliogr.poz.10, ISBN 978-83-7193-372-1, Fragment w książce	Recenzowane
<b>Inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego</b>		
A49.	<b>L. Adamczyk</b> Opis osiągnięcia naukowego odnosi się do niepublikowanego raportu końcowego grantu badawczego „Zabezpieczenie antykorozyjne	



	<i>powierzchni materiałów pasywnujących za pomocą modyfikowanych powłok polimeru przewodzącego na bazie (3,4-etylenodioksytiofenu) i kwasu benzopiroloowego”, gdzie byłam kierownikiem, NN 507 4616 33</i>	
A50.	Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> <i>Właściwości ochronne powłok kwasu 4-aminobenzoesowego (4-ABA) osadzanych na stali nierdzewnej metodą chronopotencjometryczną, Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. XI Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Częstochowa, (2010) 606-610</i>	Publikacja recenzowana
A51.	A. Pietrusiak, <b>L. Adamczyk</b> <i>Wpływ pH roztworu modyfikującego na właściwości ochronne powłok kwasu 4-aminobenzoesowego (4-ABA) wytwarzanych na stali nierdzewnej, Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. X Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Częstochowa, (2009) 415-419;</i>	Publikacja recenzowana
A52.	E. Owczarek, <b>L. Adamczyk</b> <i>Elektrochemiczne określanie modelu wnikania wodoru do palladu i stopów żelaza. Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. X Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Częstochowa, (2009) 404-409;</i>	Publikacja recenzowana
A53.	<b>L. Adamczyk</b> , E. Owczarek <i>Wpływ stężenia PEDOT w roztworze modyfikującym na efektywność hamowania korozji stali nierdzewnej przez powłokę kompozytową, Nowe Technologie i Osiągnięcia w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej. X Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Częstochowa, (2009) 410-414</i>	Publikacja recenzowana
A54.	<b>L. Adamczyk</b> , P. J. Kulesza, H. Bala <i>Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) with 4-(Pyrrole-1-yl) Benzoic Acid (PyBA) at Stainless Steel Electrode: Corrosion Protection Properties. Fiziko-Chimiceskaja Mechanika Materialov, 7 (2008) 368-373;</i>	Publikacja recenzowana
A55.	M. Gwoździk, <b>L. Adamczyk</b> , Z. Nitkiewicz <i>Corrosion Resistance of Martensitic Steel After Plasma Nitriding. Visnik Chmiel'nic'kogo Nacional'nogo Universitetu. Tehnicni Nauki, T.1, 4 (2007) 76-79</i>	Publikacja recenzowana
A56.	<b>L. Adamczyk</b> , M. Jachowicz <i>Ochrona przed korozją stali 2H13 za pomocą powłoki SiN osadzonej reakcyjną metodą magnetronową. Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej. VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Częstochowa, T.1 (2007) 13-16</i>	Publikacja recenzowana
A57.	<b>L. Adamczyk</b> , P. Kulesza <i>Własności ochronne powłoki z polimeru przewodzącego na stali nierdzewnej. VI Międzynarodowa Konferencja Naukowa. Nowe technologie i osiągnięcia w metalurgii i inżynierii materiałowej. Częstochowa, Cz.1 (2005) 346-3349;</i>	Publikacja recenzowana
A58.	H. Bala, <b>L. Adamczyk</b> , V.A. Gaudyn, B. Rożdżyńska-Kiełbik, M. Żak, <i>Inhibition of Acid Corrosion of Carbon Steels by Alkyl Derivatives of</i>	Publikacja recenzowana

	<i>Pyridine,</i> Visnik L'vivs'kogo Universitetu. Seria Fizicna Vyp.31 (1998) 89-93	
A59.	H. Bala, <b>L. Adamczyk</b> , V.A. Gaudyn, B. Rożdżyńska-Kielbik, M. Żak, <i>Przydatność akolidyn do inhibitowania korozji kwasowej stali węglowych.</i> Nowe osiągnięcia w badaniach i inżynierii korozyjnej. Materiały IV Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego. Poraj, (1997) 167-173	Publikacja recenzowana
A60.	S. Szymura, H. Bala, <b>L. Adamczyk</b> , W Nowy-Wiechuła <i>Sintered Nd-Fe-B Permanent Magnets with V and Mo Addition: Magnetic Properties and Corrosion Resistance.</i> Zeszyty Naukowe Politechniki Opolskiej. Fizyka, nr 27 (1997) 37-43	Publikacja recenzowana

## 6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Po ukończeniu studiów magisterskich i obronie pracy magisterskiej zatytułowanej: „Potencjometryczne oznaczenie siarczków w ściekach przemysłowych za pomocą jonoselektywnej elektrody siarczkowej”, rozpoczęłam badania eksperymentalne dotyczące zastosowanie powłok na bazie polimeru przewodzącego poli(3,4-etylenodioksytiofenu) do zwiększenia odporności korozyjnej stali wysokochromowej przy zastosowaniu metod elektrochemicznych. Prace te były prowadzone pod kierunkiem **prof. dr hab. Pawła J. Kuleszy**, który jest znanym autorytetem w świecie nauki w zakresie badań elektrochemicznych dotyczących magazynowania i transportu ładunku w warstwach modyfikujących elektrodę. Ta współpraca zaowocowała opublikowaniem 25 prac (w tym 4 prace z listy filadelfijskiej) oraz obroną pracy doktorskiej z wyróżnieniem. Prowadzona przeze mnie działalność naukowa jest kontynuacją zagadnień podjętych w pracy doktorskiej, uzupełniona została jednak o nowe materiały, metody badawcze, oraz szerokie praktyczne zastosowanie otrzymanych powłok.

Po uzyskaniu stopnia doktora oprócz współpracy z **prof. dr hab. P. Kuleszą** która zaowocowała opublikowaniem wspólnych prac naukowych m.in. w czasopismach takich jak: *Electrochimica Acta*, *Journal of Solid State Electrochemistry* (2), *Physico-Chemical Mechanics of Materials*, *Inżynieria Materiałowa*, *Ochrona przed Korozją*, oraz udziałem w licznych projektach badawczych, rozpoczęłam również współpracę z **dr hab. Krzysztofem Miecznikowskim** z Uniwersytetu Warszawskiego - współpraca ta dotyczyła projektowania układów do ogniwa paliwowego. W ramach współpracy zostały zgłoszone dwa wnioski o finansowanie badań naukowych w ramach projektów Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. Wnioski te uzyskały finansowanie jako m.in. grant nr UMO-2015/19/B/ST4/03758 - „Elektrokatalizatory metali nieszlachetnych osadzonych na grafenie funkcjonalizowanym azotem aktywne wobec redukcji tlenu: ich projektowanie i badanie” (2016) oraz grant Opus, nr 2011/03/B/ST4/02413 - "Projektowanie nowych zintegrowanych układów elektrokatalitycznych do glikolowego ogniwa paliwowego", (2012-2016) gdzie byłam głównym wykonawcą. Efektem tej współpracy są publikacje w czasopismach takich jak: *Journal of Solid State Electrochemistry*, *International Journal of Hydrogen Energy*.

W latach 2011- 2014 prowadziłam współpracę naukową z **prof. hab. Henrykiem Drulisem** (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza

Trzebiatowskiego PAN) pod kierownictwem: **prof. dr hab. H. Bali**, w ramach projektu European Institute of Technology (EIT+) jako podwykonawca zadania badawczego pt: „*Materiały i technologie dla zaawansowanych systemów magazynowania i konwersji energii*” w ramach Projektu „*Wykorzystanie nanotechnologii w nowoczesnych materiałach*” POIG.01.01.02-02-002/08 w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka. Współpraca ta dotyczyła badań nad modyfikowanymi materiałami elektrodowymi typu AB<sub>5</sub> do zastosowania w ogniwach wodorkowych. W ramach powyższego projektu zostały opublikowane prace w następujących czasopismach: *Journal of Solid State Electrochemistry*, *International Journal of Hydrogen Energy*.

W latach 2007 – 2011 byłam **kierownikiem grantu** Nr N N 507 4616 33 „*Zabezpieczenie antykorozyjne powierzchni materiałów pasywujących za pomocą modyfikowanych powłok polimeru przewodzącego na bazie (3,4-etylenodioksytiofenu) i kwasu benzopiroloowego*”. W ramach projektu opublikowałam 25 prac naukowych m.in. w czasopismach takich jak: *Electrochimica Acta*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, *ECS Transactions i innych*.

Zarówno przed uzyskaniem stopnia doktora jak i obecnie biorę czynny udział przy realizacji następujących projektów naukowych:

**od 2009–do chwili obecnej** - "*Badania właściwości strukturalnych, elektrochemicznych oraz mechanizmu procesów korozyjnych zaawansowanych technologicznie materiałów polimetalicznych*", Badania statutowe (PCz WIPMiFS) BS-207-301/09/P i BS/PB-207-301/09/P, (wykonawca)

**2016-2019** - „*Elektrokatalizatory metali nieszlachetnych osadzonych na grafenie funkcjonalizowanym azotem aktywne wobec redukcji tlenu: ich projektowanie i badanie*”, Grant nr UMO-2015/19/B/ST4/03758, (wykonawca)

**2012-2017** - "*Zaawansowane badania w katalizie elektrochemicznej: wyjaśnienie mechanizmów zwiększonej aktywności z wykorzystaniem różnorodnych nanoporowatych struktur o określonej funkcjonalności*", Projekt NCN, Maestro MNiSW/NCN, nr 2012/04/A/ST4/00287,

**2012-2016** - "*Projektowanie nowych zintegrowanych układów elektrokatalitycznych do glikolowego ogniwa paliwowego*" , Projekt NCN, Opus, nr 2011/03/B/ST4/02413 (wykonawca)

**2013-2016** - "*Projektowanie zintegrowanych układów nowej generacji do immobilizacji biomolekuł*", Projekt NCN, SONATA, nr UMO-2012/07/D/ST5/02263, (wykonawca)

**2011-2014** - "*Projektowanie materiałów elektrodowych zdolnych do efektywnej akumulacji ładunku w kondensatorach fotoelektrochemicznych*", Projekt MNiSW, nr NN507 322040, (wykonawca)

**2008-2011** - *"Hybrydowe warstwy elektrodowe o określonej strukturze, funkcjonalności i zdolnościach do szybkiej propagacji ładunku"*, Projekt MNiSW, nr NN 204 031235, (wykonawca)

**2007-2010** - *"Modyfikacja powłok na bazie hydroksyapatytu wytwarzanych na stosowanych w medycynie stopach tytanu"*, Projekt MNiSzW, nr N507 4637 33, (wykonawca)

**2007-2010** - *„Zabezpieczenie antykorozyjne powierzchni materiałów pasywujących za pomocą modyfikowanych powłok polimeru przewodzącego na bazie (3,4-etylenodioksytiofenu) i kwasu benzopirolowego”*, Projekt MNiSzW, nr NN 507 4616 33 (kierownik projektu)

**1999–2008** - *"Badanie mechanizmów korozji nowoczesnych materiałów w środowiskach o podwyższonej agresywności"*, Badania statutowe (PCz WIPMiFS), BS-207-301/99 (wykonawca)

**2004-2007** - *"Specyficzne właściwości redoks hybrydowych warstw elektrodowych złożonych z wielocentrowych związków nieorganicznych, polimerów przewodzących i nanostruktur węglowych"* Projekt MNiI, nr 3 T09A 054 26, (wykonawca)

**2004-2007** - *"Badanie wodorowania i odporności korozyjnej materiałów typu  $RT_{5-x}M_x$  pod kątem ich zastosowania w ogniwach wodorkowych"* Projekt MNiSW, nr 3 T08C 057 27 (wykonawca)

Oprócz udziału w projektach naukowych brałam czynny udział w 10 pracach zleconych (ekspertyzach) jako wykonawca. W jednej z nich byłam kierownikiem zlecenia. W latach 1989-1995 wykonałam 35 ocen i badań środowiska w zakładach pracy na terenie Częstochowy. Badania te wykonane były na potrzeby Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Częstochowie. Zleceniodawcą był Instytut Badawczo-Wdrożeniowy Maszyn Sp. z o.o. Laboratorium Ochrony Środowiska, Częstochowa.

Badania naukowe prowadzone w ramach wyżej wymienionych projektów zaowocowały szeregiem publikacji za które zostałam wyróżniona i nagradzana przez Rektora Politechniki Częstochowskiej otrzymując 7 nagród za cykl publikacji:

**2015** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej zespołowa stopnia III za cykl publikacji

**2014** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej zespołowa stopnia I za cykl publikacji

**2013** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej zespołowa stopnia II za oryginalne i twórcze osiągnięcia naukowe

**2012** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej zespołowa stopnia III za oryginalne i twórcze osiągnięcia naukowe

**2011** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej zespołowa stopnia III za cykl publikacji z zakresu badań mechanizmów korozji zaawansowanych technologicznie

materiałów wielofazowych, elektrochemii materiałów pochłaniających wodór i polimerów przewodzących

**2008** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej zespołowa stopnia III za osiągnięcia naukowe - cykl publikacji

**2006** - Nagroda Rektora Politechniki Częstochowskiej indywidualna stopnia III za wyróżniającą się rozprawę doktorską

Wyniki swoich badań prezentowałam na licznych konferencjach międzynarodowych i krajowych, m.in. *The 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. Nice, France (2010), *213th ECS Meeting* Phoenix, Arizona, USA, (2008), *6th Kurt Schwabe Symposium. Surface Analysis and Material Engineering in Corrosion Science and Electrochemical Technologies*, Kraków (2013), *57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Chemia - Nadzieje i Marzenia*, Częstochowa, (2014), *6th International Conference Mechatronic Systems and Materials*, Opole, (2010), *XI Seminarium Powierzchnia i Struktury Cienkowarstwowe, Szklarska Poręba Średnia*, (2009), *WEEM. International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials*, Szczyrk, (2009), *International Conference on Electrode Processes*. Szczyrk, 2004, *Advances in Corrosion Science and Application*, Zakopane, 2003, *The 3rd Baltic Electrochemical Conference "Corrosion and Materials"*, Gdańsk, (2003), *Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej "ANTYKOROZJA Systemy - Materiały - Powłoki"* oraz prezentacje na *Ogólnopolskim Sympozjum Naukowo – Technicznym "Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej"*

Byłam recenzentem wielu artykułów w czasopismach naukowych indeksowanych w bazie Journal Citation Reports: *Electrochimica Acta*, *Journal of Applied Electrochemistry*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, *Materials Chemistry and Physics*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Solid State Phenomena* oraz w czasopiśmie krajowym *Ochrona przed Korozją*. Recenzowałam również prace publikowane w materiałach konferencyjnych.

Ponadto, brałam czynny udział jako członek w komitetach redakcyjnych następujących konferencji:

**2013** - Członek Komitetu Redakcyjnego, *6th Kurt Schwabe Symposium "Surface Analysis and Material Engineering in Corrosion Science and Electrochemical Technologies*, Symposium Books, Cracow, Poland, 16–19th September 2013, 358th Event of European Federation of Corrosion (EFC)

- 2009** - Członek Komitetu Redakcyjnego, 7 th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry "Oxygen Reduction Network", Szczyrk
- 2009** - Członek Komitetu Redakcyjnego, International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, Szczyrk
- 2004** - Członek Komitetu Redakcyjnego, International Conference on Electrode Processes, Szczyrk
- 1993-1997** - Członek Komitetu Redakcyjnego Materiałów Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej "Nauka i Praktyka w Walce z Korozją"

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych jestem autorem i współautorem 64 publikacji w tym: 23 publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej. Sumaryczny IF opublikowanych prac wynosi 50,294 (40,070 po uzyskaniu stopnia doktora) natomiast mój Indeks Hirscha moich publikacji wg Bazy WEB of Science wynosi 8. Moje prace były cytowane 262 razy, natomiast wg Bazy Scopus 280. Rezultaty mojej pracy naukowo-badawczej zostały również opublikowane w czasopismach takich jak: *Ochrona przed Korozją*, *Inżynieria Materiałowa*, *Inżynieria Powierzchni*, *Physico-Chemical Mechanics of Materials* oraz w materiałach międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych.

W trakcie mojej pracy brałam czynny udział w licznych konferencjach naukowych na których wygłaszałam prezentacje ustne oraz prowadziłam wykłady na kursach „Projektowanie i nadzór nad wykonywaniem zabezpieczeń na konstrukcjach stalowych” oraz cykliczne wykłady na szkoleniach w Polskiej Izbie Konstrukcji Stalowych w latach 1997-2005.

Opieka naukowa nad częścią realizowanej pracy doktorskiej dr Anny Pietrusiak (przewód pracy doktorskiej otwarty przed 2013 rokiem), promotorem pracy doktorskiej był prof. dr hab. H. Bala. W wyniku współpracy powstało 16 publikacji z moim współautorstwem.

W ramach działalności organizacyjnej biorę czynny udział w pracach nad przygotowaniem licznych szkoleń oraz konferencji naukowych polskich jak i zagranicznych w których jestem członkiem Komitetu Organizacyjnego. Do najważniejszych należą:

- 2015** sekretarz Komitetu Organizacyjnego XVIII Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „*Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej*” w Poraju

- 2013** sekretarz Organizing Committee 6th Kurt Schwabe Symposium, *Surface analysis and material engineering in corrosion science and electrochemical technologies*, Kraków
- 2009-2013** sekretarz Komitetu Organizacyjnego Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „*Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej*” w Poraju
- 2009** sekretarz Local Organizing Committee 7 th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry "*Oxygen Reduction Network*", Szczyrk
- 2009** członek Komitetu Organizacyjnego *International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials*, Szczyrk
- 2007** sekretarz Komitetu Organizacyjnego Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „*Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej*” w Poraju
- 2004-2006** sekretarz Komitetu Organizacyjnego X-XII Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „*Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej*” w Szczyrku
- 2004** sekretarz Local Organizing Committee International Conference on Electrode Processes, Szczyrk
- 1999** Komitet Organizacyjny VI Ogólnopolskiej Konferencji „Korozja’99” w Częstochowie  
**1994-1998**, sekretarz Komitetu Organizacyjnego I-V Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego „*Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej*” w Poraju
- 1993** sekretarz Komitet Organizacyjny XX Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej „*Nauka i Praktyka w Walce z Korozją*” w Kulach k./Wąsosza

Moja działalność organizacyjna została wyróżniona następującymi nagrodami i wyróżnieniami:

- 2015** - Medal Złoty za długoletnią służbę
- 2015** - Medal z okazji 65 lat istnienia Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej
- 2011** - Srebrna Odznaka Honorowa Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego
- 2014** - Nagroda Zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej za zorganizowanie XVI Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego z cyklu "*Nowe Osiągnięcia w Badaniach i Inżynierii Korozyjnej*"
- 1999** - Nagroda Zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej za szczególne osiągnięcia organizacyjne
- 1998** - Nagroda Zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej za szczególne osiągnięcia organizacyjne
- 1997** - Nagroda Zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej za szczególne osiągnięcia w dziedzinie organizacyjnej
- 1995** - Nagroda Zespołowa II stopnia Rektora Politechniki Częstochowskiej za szczególne osiągnięcia w dziedzinie organizacyjnej



Od roku 2003 jestem członkiem Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego, Oddział Hutnictwa Żelaza i Stali w Częstochowie. Od 2013 pełniąc w Oddziale funkcję Sekretarza Zarządu. Ponadto jestem członkiem Polskiego Stowarzyszenia Korozyjnego. W latach 1997-2012 byłam współorganizatorem i sekretarzem Zespołu Ochrony konstrukcji Stalowych w Polskiej Izbie Konstrukcji Stalowych. Ponadto, byłam członkiem International Society of Electrochemistry oraz The Electrochemical Society.

