

Kraków, 2.04.2015

AUTOREFERAT

Opis dorobku i osiągnięć naukowych

1. Imię i Nazwisko: Ewa Rudnik
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe z podaniem nazwy, miejsca, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:
 - magister chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, czerwiec 1995
 - doktor nauk technicznych w zakresie metalurgii specjalność: elektrochemia, Wydział Metali Nieżelaznych, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, listopad 2000. Temat rozprawy doktorskiej: *Hydrometalurgiczna metoda otrzymywania kompozytu na podstawie stopu Co-Ni umacnianego cząstkami dyspersyjnymi*
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
 - 1995 – 2000 - asystent dydaktyczno-naukowy w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii, Wydział Metali Nieżelaznych AGH
 - 2001 - obecnie - adiunkt w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych, Wydział Metali Nieżelaznych AGH
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) rodzaj osiągnięcia naukowego (wspólny tytuł cyklu publikacji):

Kinetyka i mechanizm procesów elektrochemicznego osadzania powłok metalicznych i kompozytowych z roztworów wodnych

- b) publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (w tym Impact Factor zgodnie z rokiem opublikowania, liczba cytowań wg Web of Science, udział):

Publikacje z wykazu Journal Citation Reports: 12

Patent: 1

- A-1 Rudnik E., Skrzyniarz P., *Influence of temperature on electroless deposition of Co-P*, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 85(2) (2007) 82-86; IF₂₀₀₇ = 0,409; liczba cytowań: 1
Udział 65% - koncepcja i plan badań; nadzór merytoryczny; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-2 Rudnik E., Gorgosz J., *The influence of maleic acid on the Co-P electroless deposition*, *Surface and Coatings Technology*, 201(16-17) (2007), 6953-6959; IF₂₀₀₇ = 1,678, liczba cytowań: 11
Udział 65% - koncepcja i plan badań; nadzór merytoryczny; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-3 Rudnik E., Kokoszka K., Łapsa J., *Comparative studies on the electroless deposition of Ni-P, Co-P and their composites with SiC particles*, *Surface and Coatings Technology*, 202(12) (2008), 2584-2590; IF₂₀₀₈ = 1,860, liczba cytowań: 21
Udział 60% - koncepcja i plan badań; nadzór merytoryczny; realizacja prac eksperymentalnych procesów adsorpcji, analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-4 Rudnik E., *Influence of surface properties of ceramic particles on their incorporation into cobalt electroless deposits*, *Applied Surface Science*, 255 (2008), 2613-2618; IF₂₀₀₈ = 1,576, liczba cytowań: 6
Udział 100% - koncepcja i plan badań; realizacja badań; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-5 Rudnik E., Jucha T., *Electroless and electrolytic deposition of Co-SiC composite coatings on aluminum*, *Surface and Coatings Technology*, 323 (2013), 389-395; IF₂₀₁₃ = 2,199
Udział własny 60% - koncepcja i plan badań; nadzór merytoryczny; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-6a,b Rudnik E., Jucha T., *Hydrometalurgiczny sposób otrzymywania kompozytowych powłok na aluminium*, patent PL398768 udzielony przez Urząd Patentowy RP dn. 02.09.2014
Udział własny 60% - koncepcja i nadzór merytoryczny; przygotowanie opisu zgłoszenia patentowego.
- A-7 Rudnik E., Wojnicki M., Włoch G., *Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths*, *Surface and Coatings Technology*, 207 (2012), 375-388; IF₂₀₁₂ = 1,941, liczba cytowań: 9
Udział własny 94% - koncepcja i plan badań; realizacja badań i obliczeń diagramów; nadzór merytoryczny; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-8 Rudnik E., *Effect of anions on the electrodeposition of tin from acidic gluconate baths*, *Ionics*, 19(7) (2013), 1047-1059; IF₂₀₁₃ = 1,836; liczba cytowań: 3
Udział własny 100% - koncepcja i plan badań; realizacja badań; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-9 Rudnik E., Włoch G., *Studies on the electrodeposition of tin from acidic chloride-gluconate solutions*, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 839-849; IF₂₀₁₃ = 2,538, liczba cytowań: 4
Udział własny 98% - koncepcja i plan badań; realizacja badań i obliczeń; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.

- A-10 Rudnik E., Włoch G., Czernecka A., *The influence of potential-current conditions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-sulphate solution*, *Archives of Metallurgy and Materials*, 59(1) (2014), 193-196; IF₂₀₁₃ = 0,763; liczba cytowań: 1
Udział własny 90% koncepcja i plan badań; nadzór merytoryczny; realizacja części badań; wykonanie obliczeń składów równowagowych roztworów; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-11 Rudnik E., *The influence of sulfate ions on the electrodeposition of Ni-Sn alloys from acidic chloride-gluconate baths*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 726 (2014), 97-106; IF₂₀₁₃ = 2,871
Udział własny 100% - koncepcja i plan badań; realizacja badań; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-12 Rudnik E., Włoch G., *The influence of sodium gluconate on nickel and manganese codeposition from acidic chloride-sulfate baths*, *Ionics*, 20(12) (2014), 1747-1755; IF₂₀₁₃ = 1,836
Udział własny 95% - koncepcja i plan badań; realizacja badań; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.
- A-13 Rudnik E., *Effect of gluconate ions on electroreduction phenomena during manganese deposition on glassy carbon in acidic chloride and sulfate solutions*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 741 (2015) 20-31; IF₂₀₁₃ = 2,871
Udział własny 100% - koncepcja i plan badań; realizacja badań; analiza i interpretacja wyników, przygotowanie publikacji, odpowiedzi na recenzje.

c) omówienie celu naukowego wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Współczesne technologie wytwarzania powłok metalowych i kompozytowych muszą spełniać szereg wymagań, zarówno pod względem wysokiej jakości produktów, jak i konkurencyjności ekonomicznej. Spośród wielu dostępnych w kraju technik syntezy warstw wierzchnich do grupy dziewięciu najbardziej perspektywicznych należą metody elektrochemiczne¹. Wykorzystują one reakcje utleniania-redukcji na granicy faz: faza stała (podłoże/powłoka) - faza ciekła (elektrolit), które zachodzą w sposób samorzutny (osadzanie bezprądowe) lub wymuszony w wyniku przepływu prądu z zewnętrznego źródła (osadzania elektrolityczne).

Metody elektrochemiczne umożliwiają otrzymywanie warstw metalicznych, stopowych i kompozytowych na podłożu przewodzącym i z tworzyw sztucznych. Powłoki (jedno- lub wielowarstwowe) spełniają różnorodne wymagania funkcjonalne (np. antykorozyjne, dekoracyjne, podwyższają twardość, odporność na ścieranie lub działanie wysokiej temperatury) i charakteryzują się często lepszymi właściwościami fizykochemicznymi i mechanicznymi niż warstwy nakładane w inny sposób. Skład chemiczny i fazowy powłok, a tym samym ich właściwości, są regulowane przez odpowiedni dobór składu roztworu i warunków procesu realizowanego w temperaturach poniżej 100 °C. Grubością warstw można sterować w bardzo szerokim zakresie: od kilku nanometrów

¹ Major B. i in. „Analiza stanu wiedzy, SWOT, PT, PTT w zakresie Technologii Powłok...”, IMIM PAN Kraków, 2008

do kilkuset mikrometrów. W odróżnieniu od technik laserowych, jarzeniowych, plazmowych czy próżniowych, metody elektrochemiczne nie wymagają stosowania wysokospecjalistycznej aparatury i wysokich nakładów inwestycyjnych, a transfer technologii ze skali laboratoryjnej do warunków przemysłowych nie napotyka poważniejszych barier.

Niemniej, rozwój technologii elektrochemicznych wciąż stawia kolejne wyzwania. Należą do nich m.in. poszukiwanie nowych rozwiązań w zakresie syntezy nowoczesnych materiałów; zastępowanie kąpieli nieprzyjaznych dla środowiska elektrolitami o zmodyfikowanym składzie; pokonanie trudności związanych ze współosadzaniem metali o niskich lub znacznie różniących się potencjałach elektrodowych. Postęp w tej dziedzinie związany jest ściśle ze zrozumieniem podstawowych zjawisk fizykochemicznych zachodzących w czasie osadzania metali, stopów i warstw kompozytowych. Przebieg procesów elektrochemicznych zależy od: rodzaju materiału podłoża, sposobu nakładania powłok, typu osadzanej warstwy, składu elektrolitów i warunków procesu. Wymienione wyżej problemy stanowiły inspirację do realizacji prac badawczych, które składają się na cykl publikacji pt. ***Kinetyka i mechanizm procesów elektrochemicznego osadzania powłok metalicznych i kompozytowych z roztworów wodnych.*** Niniejsza seria obejmuje dwa główne nurty naukowe, które dotyczą powiązań pomiędzy składem kąpieli a przebiegiem reakcji elektrochemicznych zachodzących na granicy faz: podłoże metaliczne-elektrolit. Osiągnięciem pierwszego z nich jest opracowanie unikalnej metody nakładania kobaltowych powłok kompozytowych na aluminium w procesie bezprądowym, natomiast drugi związany jest z opracowaniem nowych, kwaśnych kąpieli glukonianowych dla zastosowań w technologii elektrolitycznego osadzania powłok metali o znacznie różniących się potencjałach elektrochemicznych (Ni, Sn, Mn).

I. Otrzymywanie warstw kompozytowych na osnowie kobaltu w procesie bezprądowym

Bezprądowe (tzw. autokatalityczne) osadzanie stanowi jedną z hydrometalurgicznych (elektrochemicznych) metod nakładania powłok metalicznych, stopowych i kompozytowych. Umożliwia ona wytwarzanie równomiernych i jednorodnych warstewek na dowolnym podłożu (metaliczne, niemetaliczne), nawet o bardzo złożonej geometrii powierzchni, z zastosowaniem roztworów wodnych zawierających tanie i łatwo dostępne składniki, jak: sole metalu powłoki, reduktor oraz substancje dodatkowe. W czasie procesu zachodzi redukcja jonów metalu w obecności reduktora, przy czym powstająca warstewka metaliczna stanowi powierzchnię katalityczną dla reakcji utleniania reduktora. Z tego względu, na drodze autokatalizy można otrzymywać warstwy jedynie pewnej grupy metali. Metodę tę stosuje się z powodzeniem od kilkudziesięciu lat do nakładania ochronnych i dekoracyjnych powłok niklowych (Ni-P), miedziowych czy srebrnych.

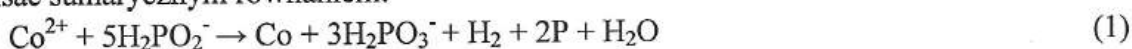
Procesy autokatalitycznej redukcji jonów kobaltowych poznane są w znacznie mniejszym stopniu, a postępy w tej dziedzinie są związane głównie z rozwojem nowoczesnej elektroniki (warstewki magnetyczne lub barierowe dla miedzi w układach ULSI²). Podstawowym celem podjętych badań było opracowanie metody bezprądowego osadzania kompozytowych powłok kobaltowych na podłożu aluminiowym w celu poprawy właściwości powierzchniowych (mikrotwardość, odporność na ścieranie) metalu podłoża.

Bezprądowe osadzanie zachodzi w sposób samorzutny, jednak jego zainicjowanie wymaga obecności zarodków katalitycznych na pokrywającym podłożu. Są one zwykle wytwarzane w osobnym

² ULSI – ang. Ultra Large Scale Integration – ultrawielka skala integracji (układu scalonego)

procesie uczulania-aktywacji (Pt, Pd). Etap ten można zrealizować również bezpośrednio w kąpieli do bezprądowego osadzania poprzez krótkotrwałe utworzenie ogniwa galwanicznego (A-1 ÷ A-4) lub przepływ impulsu prądu elektrycznego z zewnętrznego źródła. Obecność zarodków katalitycznych ułatwia utlenianie reduktora obecnego w elektrolicie, co z kolei wymusza redukcję jonów metalu (autokataliza). Tym samym stopniowe narastanie warstwy metalicznej na zarodkach prowadzi do utworzenia ciągłej powłoki. Należy jednak pamiętać, że inicjowanie procesu może przebiegać również w sposób niekontrolowany na ściankach naczynia (rysy) lub na drobnych cząstkach stałych znajdujących się w roztworze (zanieczyszczenia). Prowadzi to do bardzo gwałtownego wytrącania się proszku metalicznego w całej objętości kąpieli i tym samym jej degradacji. Stwarza to konieczność stosowania odpowiednich dodatków, które zapewnią wysoką stabilność kąpieli a jednocześnie umożliwią przebieg osadzania z odpowiednią szybkością. Ten ostatni czynnik jest determinowany kinetycznie, stąd procesy autokatalitycznego osadzania niklu i kobaltu prowadzi się w podwyższonej temperaturze.

Powyższe rozważania wskazują, że optymalne warunki osadzania powłok muszą stanowić kompromis pomiędzy wymaganą wysoką szybkością reakcji (silnie zależną od temperatury) i stabilnością kąpieli (zależną od jej składu). Prace wstępne niniejszej serii badań skoncentrowały się na określeniu *warunków nakładania warstw kobaltowych* z roztworów cytrynianowych z zastosowaniem podfosforynu sodu jako reduktora. W odróżnieniu od niklu, autokatalityczne osadzanie kobaltu biegnie wyłącznie w roztworach alkalicznych. W czasie reakcji, którą można opisać sumarycznym równaniem:



wytrąca się metal, w warstwę którego wbudowują się niewielkie ilości elementarnego fosforu tworzącego się jako produkt uboczny utleniania jonu podfosforynowego.

W pracy A-1 określono *zakres temperaturowy* reakcji (1). Stwierdzono, że średnia szybkość osadzania powłoki jest eksponencjalną funkcją temperatury. Wyznaczono energię aktywacji procesu, którą porównano z danymi literaturowymi wskazując, iż obliczone wartości są zależne od sposobu inicjacji procesu (ogniwo galwaniczne; ziarna palladowe) i aktywności katalitycznej zarodków względem utleniania jonów podfosforynowych (Co < Pd). Zaobserwowano również, że przyrost masy metalu zależy liniowo od czasu trwania procesu, przy czym szybkość reakcji stopniowo maleje na skutek zakwaszania elektrolitu, odparowania amoniaku i wtórnego roztwarzania kobaltu. W pracy A-1 zaproponowano również własny sposób szacowania wydajności procesu w oparciu o stechiometrię cząstkowych reakcji elektrochemicznych, wykorzystując niezależne pomiary szybkości: osadzania kobaltu i współwydzielania się wodoru. Wyznaczone wartości mieściły się w zakresie 13-24% , przy czym wzrost temperatury (65-95 °C) sprzyja poprawie wydajności procesu. W celu określenia masy wydzielonego kobaltu zaadaptowano metodę oznaczania kulometrycznego na drodze anodowego roztwarzania powłoki. Zaproponowano także prosty sposób monitorowania przebiegu procesu poprzez pomiar potencjału elektrody pracującej. Pozwala to na zidentyfikowanie kolejnych etapów reakcji: inicjacji i autokatalitycznego przebiegu osadzania. Jednocześnie, pomiary tego typu wskazują warunki nieskutecznego zapoczątkowania reakcji (A-1, A-3), jak też identyfikują samorzutny rozkład kąpieli (A-3).

Dalsze prace skupiły się na poszukiwaniach odpowiedniego *stabilizatora kąpieli*. Przegląd literatury wykazał znaczną różnorodność dodatków organicznych i nieorganicznych dla zastosowań w procesach bezprądowego osadzania warstw Ni-P, natomiast informacje w odniesieniu do układu Co-P były zaskakująco skromne. Równocześnie stwierdzono, że zachowanie się tej samej substancji

w kąpielach niklowych i kobaltowych jest odmiennie. Przykładowo, w roztworach alkalicznych tiomocznik działa jako inhibitor, lecz wykazuje w pewnym zakresie stężeń działanie katalizujące w stosunku do osadzania kobaltu (także: badania własne, nieopublikowane). Takich efektów nie obserwuje się w przypadku niklu, pomimo wyraźnego podobieństwa właściwości obu pierwiastków. W pracy A-2 opisano wpływ kwasu maleinowego jako stabilizatora kąpeli na przebieg bezprądowego osadzania Co-P, natomiast w publikacji A-3 porównano zachowanie się układów Co-P i Ni-P w obecności tego dodatku. Stwierdzono, że kwas maleinowy (KM) sprzyja osadzeniu metalu zwiększając dwukrotnie szybkość reakcji (10 mM KM) i wydajność procesu (25%, 5mM KM; 80 °C). Równocześnie, zaobserwowano hamowanie współwydzielania gazowego wodoru na skutek uwodorniania wiązania C=C w cząsteczce kwasu maleinowego (porównanie z nasyconym kwasem bursztynowym). Zmodyfikowano sposób obliczania wydajności procesu w oparciu o cząstkowe reakcje redukcji (wytrącanie metalu i elementarnego fosforu, wydzielanie wodoru) oraz utleniania jonów podfosforowych, uwzględniając masę i skład powstającej warstwy (udział masowy Co i P) oraz ilość wydzielonego wodoru. Pomiaru potencjału mieszanego badanych próbek skorelowano z szybkością procesu, wykazując, że etapem powolnym redukcji jonów kobaltowych jest przeniesienie ładunku przez granicę faz. Wyznaczono również współczynnik symetrii bariery potencjałowej dla reakcji redukcji jonów kobaltowych.

Badania porównawcze opisane w publikacji A-3 wykazały, że minimalne stężenie kwasu maleinowego zapewniające trwałość kąpeli kobaltowej jest dwukrotnie mniejsze niż w przypadku roztworu soli niklu, przy czym równocześnie obserwuje się mniejszą szybkość reakcji autokatalitycznej redukcji jonów Co(II), niższe zawartości elementarnego fosforu i blisko czterokrotnie niższą wydajność procesu.

Określenie warunków otrzymywania warstwy metalicznej stanowiło podstawę do uzyskania warstw kompozytowych zawierających ceramiczne cząstki dyspersyjne. Przegląd literatury i baz patentowych wskazał, że procesy autokatalitycznego osadzania niklowych warstw kompozytowych są doskonale opracowane, podczas gdy bezprądowe osadzanie kobaltu wykorzystywano jedynie do pokrywania cząstek ceramicznych przeznaczonych następnie do produkcji tzw. węglików spiekanych lub w celu zwiększenia zwilżalności cząstek stosowanych w produkcji kompozytów metodami metalurgicznymi. Brak natomiast było jakichkolwiek danych dotyczących syntezy zwartych powłok na osnowie kobaltu zawierających rozproszoną fazę umacniającą. Z tego względu celem drugiego etapu prac było określenie warunków nakładania nowych powłok kompozytowych na osnowie kobaltu.

W pracy A-3 porównano *warunki współosadzania cząstek SiC* w czasie bezprądowego osadzania warstw kompozytowych na osnowie Co-P i Ni-P, natomiast w publikacji A-4 opisano dodatkowo wbudowywanie cząstek Al_2O_3 i SiO_2 w osnowę kobaltową (także niklową w pracy: A.II.3, zał.4a). Stwierdzono, że wprowadzenie cząstek dyspersyjnych do kąpeli hamuje szybkość osadzania warstw metalicznych, lecz nie zmienia składu osnowy. Zaobserwowano również, że cząstki ceramiczne łatwiej wbudowują się w osnowę kobaltową niż w niklową (niezależnie od warunków hydrodynamicznych: ciągłe lub periodyczne mieszanie zawiesiny), co znajduje odzwierciedlenie w zmianach potencjałów mieszanych. Przykładowo, udział SiC w powłoce Co-P wynosił $4,9 \pm 0,06$ %mas, podczas gdy w osnowie Ni-P zawartość fazy ceramicznej wynosiła zaledwie $0,07 \pm 0,05$ %mas (przy ciągłym mieszaniu zawiesiny).

Wyniki autokatalitycznego osadzania powłok kompozytowych skorelowano z *właściami powierzchniowymi stosowanych proszków technicznych* (A-4). Zidentyfikowano i określono ilość

kwasowych i zasadowych grup powierzchniowych na powierzchni cząstek ceramicznych stosując metodę zaproponowaną przez Boehma. Opiera się ona na założeniu, że poszczególne grupy funkcyjne (wodorotlenowe, karboksylowe, karbonylowe, laktonowe) reagują z określonymi związkami chemicznymi (HCl, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃). Wyznaczono ładunek powierzchniowy cząstek w funkcji pH na drodze miareczkowania potencjometrycznego. Zastosowana metoda bazuje na założeniu, że ładunek powierzchniowy cząstek jest związany ze zdolnością grup powierzchniowych do dysocjacji-asocjacji, czyli odszczepienia jonu wodorowego lub jego przyłączenia. Cząstka przyjmuje dodatni ładunek powierzchniowy na skutek przyłączenia H⁺ lub ujemny ładunek powierzchniowy w wyniku odszczepienia H⁺. Towarzyszy temu zmiana pH zawiesiny, odpowiednio: alkalizacja lub zakwaszenie. Stwierdzono, że cząstki SiC wykazują dodatni ładunek powierzchniowy w zakresie pH 3-10 ($5 \div 0,4$ C/g), cząstki Al₂O₃ charakteryzują się niewielkim dodatnim ładunkiem powierzchniowym (ok. $0,06 \div 0,002$ C/g) w zakresie pH poniżej 6, natomiast cząstki SiO₂ wykazują ujemny ładunek powierzchniowy ($-0,2 \div -28$ C/g) w całym badanym zakresie pH. Uzyskane wyniki skorelowano z obecnością grup powierzchniowych, potwierdzając, iż wysokie wartości dodatniego ładunku powierzchniowego SiC są związane z wyjątkowo dużą ilością grup zasadowych (240 meq/g) wykrytych na powierzchni ziaren węglika krzemu – stanowiły one 60% całkowitej ilości grup powierzchniowych. Ilość grup zasadowych na powierzchni Al₂O₃ była ponad dwukrotnie wyższa (0,45 meq/g) niż grup kwasowych – 70%-owy udział grup o charakterze zasadowym jest zgodny z uzyskaną wartością ładunku powierzchniowego. W przypadku SiO₂ natomiast 80% grup powierzchniowych stanowiły grupy o charakterze kwasowym (0,6 meq/g), co skutkowało ujemnym ładunkiem powierzchniowym cząstek.

Przeprowadzono badania adsorpcji jonów: metalu, podfosforynowych oraz wodorowych na cząstkach ceramicznych. Stwierdzono, że współosadzanie cząstek SiC w osnowę Co-P uwarunkowane jest dodatnim ładunkiem powierzchniowym ziaren węglika, podczas gdy ujemny ładunek powierzchniowy cząstek Al₂O₃ i SiO₂ prowadzi do zahamowania wbudowywania proszku. W roztworach alkalicznych dodatni ładunek powierzchniowy SiC skutkuje bardzo niską adsorpcją jonów Co(II), lecz sprzyja adsorpcji jonów reduktora H₂PO₂⁻ na powierzchni cząstek. Odmienne tendencje obserwuje się w przypadku cząstek tlenków (o ujemnym ładunku powierzchniowym). Jednocześnie zdolność cząstek ceramicznych do adsorpcji jonów Co(II) i podfosforynowych jest zależna od pH układu. Łatwe wbudowywanie się cząstek węglika jest zatem związane z uprzywilejowanym transportem zaadsorbowanych jonów reduktora do powierzchni katalitycznej osnowy kobaltowej (A-4), co ułatwia zainicjowanie reakcji utleniania reduktora, a tym samym wymusza redukcję kationów Co(II). Konieczność wprowadzenia większych ilości kwasu maleinowego (stabilizatora) do kąpeli niklowej prowadzi do zmiany równowagowego rozkładu form jonowych elektrolitu, skutkując zmianą właściwości powierzchniowych cząstek ceramicznych znajdujących się w zawieszynie. Wzrost stężenia dodatku zwiększa zdolności buforowe układu, wpływa na równowagę dysocjacyjno-asocjacyjną grup powierzchniowych cząstek ceramicznych i sprzyja adsorpcji jonów Ni(II), jednak nie ułatwia to wbudowywania się cząstek w osnowę niklową (A-3, też: zał.4a, A.II.3).

Znaczenie adsorpcji kationów metali na cząstkach ceramicznych akcentowano dotychczas w przypadku elektrolitycznego współosadzania kompozytów, gdzie istotne znaczenie przypisuje się oddziaływaniom elektrostatycznym cząstka-katoda (cząstka ceramiczna o dodatnim ładunku powierzchniowym przyciągana do ujemnie naładowanej katody) umożliwiającym wbudowywanie fazy umacniającej w warstwę metalu narastającą wskutek przepływu prądu. W przypadku

beźprądowego osadzania wydawałoby się pozornie, że właściwości powierzchniowe cząstek nie mają aż tak istotnego znaczenia, gdyż osadzanie metalu zachodzi wyłącznie na powierzchniach metalicznych o zdolnościach autokatalitycznych. Z tego względu należy podkreślić, że badania wykazujące rolę zjawisk powierzchniowych na cząstkach ceramicznych w procesie beźprądowego osadzania powłok kompozytowych stanowiły *pionierskie studium*, gdyż prace tego typu dotychczas nie były podejmowane i prezentowane w publikacjach naukowych.

Uprzywilejowane wbudowywanie się cząstek ceramicznych w osnowę kobaltową w procesie osadzania autokatalitycznego stanowiło podstawę do opracowania metody otrzymywania *nowych warstw kompozytowych nakładanych na powierzchnię aluminium*. Wiadomym jest, że nakładanie warstw metalicznych na aluminium i jego stopy w procesach hydrometalurgicznych jest utrudnione ze względu na obecność naturalnej tlenkowej warstewki ochronnej i wysoką reaktywność glinu w kontakcie z roztworami wodnymi. Znane są metody nakładania warstw niklowych i powłok kompozytowych na osnowie niklowej (z podwarstwą cynkową) na aluminium - proces prowadzony jest w roztworach słabo kwaśnych w obecności podfosforynu sodu, natomiast podwarstwy cynkowe wytwarza się na drodze cementacji. Jednak otrzymanie zwartych i szczelnych warstw Co-P, dobrze przyczepnych do podłoża, w analogicznym układzie nie jest możliwe. Skłania to do poszukiwania nowych rozwiązań uwzględniając nie tylko skuteczność otrzymywania podwarstwy cynkowej o wysokiej jakości, ale również jej zachowanie w kontakcie z elektrolitem zawierającym sole kobaltu oraz warunki syntezy warstwy kobaltowej w reakcji z odpowiednio dobranym reduktorem. Zaproponowano dwa hydrometalurgiczne sposoby wytwarzania powłok kompozytowych, które obejmują kolejno: dwuetapowe cynkowanie aluminium, beźprądowe osadzanie warstwy kobaltowej, beźprądowe lub elektrolityczne osadzanie warstwy kompozytowej o osnowie kobaltowej umacnianej cząstkami SiC. W pracy A-5 opisano szczegółowo wyniki pomiarów i przedstawiono charakterystykę dwóch trójwarstwowych powłok na aluminium: Zn/Co_{BO}/Co-SiC_{BO} oraz Zn/Co_{BO}/Co-SiC_{EI}. Wykonano szereg testów w celu optymalizacji sposobu wytwarzania warstw cynkowych (cementacja, nakładanie w ogniwie galwanicznym i dwuetapowe); przeprowadzono badania beźprądowego osadzania kobaltu na podwarstwach cynkowych; zoptymalizowano warunki autokatalitycznego osadzania powłok kompozytowych na osnowie kobaltowej z zastosowaniem dimetyloaminoboranu jako reduktora oraz uzyskano warstwy Co/SiC w procesie katodowego współosadzania. Proces cynkowania prowadzono w roztworach silnie alkalicznych uzyskując luźne i gruboziarniste warstwy cynkowe prowadząc proces cementacji w roztworach o niskim stężeniu jonów cynku, natomiast zastosowanie ogniwa Zn-Al umożliwiło narastanie warstw drobnoziarnistych, lecz o słabej przyczepności do podłoża. Wykazano, że dwuetapowe cynkowanie prowadzi do wytworzenia szczelnych warstw dobrze przylegających do powierzchni aluminium. Jakość powłok kobaltowych nakładanych beźprądowo na podwarstwą cynkową zależy od składu stosowanej kąpieli, przy czym cienkie (ok. 1 μm), lecz zwarte powłoki uzyskano w obecności 0,21M kwasu maleinowego. Dalszy etap: nakładanie kobaltowych warstw kompozytowych należy prowadzić w zawiesinie o zwiększonej zawartości stabilizatora (min. 0,3M KM). Przykładowo, uzyskanie warstwy kompozytowej o zawartości SiC ok. 32 %mas zwiększyło kilkunastokrotnie mikrotwardość powierzchni aluminium (od ok. 35 HV dla podłoża aluminiowego do ok. 600 HV dla powłoki wielowarstwowej o grubości warstwy kompozytowej ok. 50 μm). Warstwę kompozytową wytworzono również w procesie elektrolizy. Metody otrzymywania powłok kompozytowych opatentowano (A-6). Należy podkreślić, że jest to *pierwsze opracowanie metody nakładania kobaltowych powłok kompozytowych na aluminium*. Zaproponowane rozwiązania można skutecznie wykorzystać w celu poprawy

właściwości powierzchniowych wyrobów aluminiowych, zwiększając ich twardość i odporność na ścieranie, przy zachowaniu niskiej masy wyrobu i wysokiej wytrzymałości materiału podłoża.

II. Otrzymywanie warstw metalicznych i stopowych w procesie elektrolizy

Katodowe osadzanie metali stanowi ekonomicznie konkurencyjny sposób nakładania powłok metali, stopów, kompozytów, a także warstw półprzewodnikowych. Odpowiedni dobór składu kąpieli oraz parametrów elektrolizy umożliwia otrzymywanie materiałów o szerokim składzie (chemicznym, fazowym) i określonej budowie (jedno- i wielowarstwowej, gradientowej; krystalicznej, amorficznej), tym samym uzyskując produkty o pożądanych właściwościach. Perspektywy rozwoju i wdrażania tej technologii na skalę przemysłową zależą w znacznym stopniu od postępów w badaniach naukowych. Wiąże się to m.in. z opracowaniem nowych, stabilnych elektrolitów nieszkodliwych dla środowiska naturalnego wynikającym z konieczności ograniczenia stosowania toksycznych związków chemicznych, wprowadzeniem nowych rozwiązań ułatwiających osadzanie metali i stopów metali o niskich lub znacznie różniących się wartościach potencjałów elektrodowych z kąpeli o odpowiedniej pojemności buforowej zapewniającej żadaną jakość pokryć galwanicznych. Doskonałymi przykładami układów, których dotyczą powyższe problemy są powłoki stopowe niklowo-cynowe oraz manganowe.

Powłoki galwaniczne Ni-Sn charakteryzują się dobrą odpornością korozyjną, na ścieranie oraz tworzenie nalotów, a także dużą twardością. Mogą być one stosowane nie tylko jako tanie warstwy ochronne na drobnych elementach powszechnego użytku, ale także jako powłoki pracujące w kontakcie z żywnością. Poważną barierę w szerokim wdrożeniu elektrolitycznego osadzania stopów Ni-Sn stanowi kłopotliwa eksploatacja kwaśnej kąpeli chlorkowo-fluorkowej opracowanej w latach 1950-tych³. Osadzanie prowadzi się w podwyższonej temperaturze (65-75 °C), co sprzyja uwalnianiu się fluorowodoru stwarzającego atmosferę korozyjną niebezpieczną dla urządzeń i bardzo trudne warunki pracy dla obsługi galwanizerni. Cechą charakterystyczną kąpeli chlorkowo-fluorkowej jest współosadzanie się stopu o stałym składzie (33-35%mas Ni), w bardzo szerokim zakresie parametrów elektrolizy. Warstwy te stanowią układ jednofazowy NiSn (faza metastabilna, tworząca się wyłącznie w procesie elektrolizy, ulega rozpadowi na dwie fazy równowagowe Ni₃Sn₂ i Ni₃Sn₄). Dotychczas nie udało się opracować nowych, mniej agresywnych kąpeli pozwalających na otrzymywanie powłok o zadawalających właściwościach, pomimo iż przeprowadzono liczne testy kwaśnych roztworów chlorkowych czy słabo alkalicznych roztworów chlorkowo-pirofosforanowych z dodatkiem glicyny, pracujących w temperaturze otoczenia. Jednocześnie warto zauważyć, że stopy Ni-Sn uzyskane w warunkach elektrolizy charakteryzują się zwykle złożoną budową fazową. Stwierdza się w nich różnorodne związki międzymetaliczne, często nieobecne w równowagowym układzie fazowym Ni-Sn. Problemy z opracowaniem trwałych i stabilnych kąpeli niklowo-cynowych wynikają ze znacznej różnicy potencjałów wydzielania obu metali. Pomimo, iż potencjały standardowe elektrod Ni/Ni(II) i Sn/Sn(II) różnią się zaledwie o 0,11V, współosadzanie obu metali nie jest możliwe ze względu na bardzo dużą polaryzację katodową niklu w porównaniu do cyny, przy czym różnica potencjałów zwiększa się przy wzroście gęstości prądu. Zbliżenie potencjałów redukcji jonów Ni(II) i Sn(II) jest możliwe dzięki wprowadzeniu do roztworu związków kompleksujących, lecz dotychczas proponowane elektrolity nie znalazły praktycznego zastosowania.

³ Brenner A., Electrodeposition of alloys, Academic Press, New York-London, 1963

Przedstawione powyżej zagadnienie stanowiło podstawę do podjęcia prac w celu opracowania nowego rozwiązania w zakresie otrzymywania warstw Ni-Sn. Cykl publikacji A-7 ÷ A-11 przedstawia wyniki badań elektrochemicznej redukcji jonów nikiel(II), cyny(II) oraz współosadzania obu metali. Przedstawione prace obejmują *badania porównawcze roztworów chlorkowych, siarczanowych oraz chlorkowo-siarczanowych w obecności i bez dodatku glukonianu sodu* (pH 3,5). Glukonian sodu jako nietoksyczny związek chemiczny (stosowany również w przemyśle żywnościowym) wykazuje zdolność tworzenia rozpuszczalnych kompleksów z jonami wielu metali zarówno w roztworach alkalicznych, jak i kwaśnych.

W pracy A-7 przedstawiono wyniki *katodowej redukcji jonów Ni(II)*. Wiadomym jest, że mechanizm reakcji elektrodowej jest zależny od rozkładu form jonowych w roztworze będącej funkcją pH. Z tego względu obliczono diagramy równowagi dla wszystkich stosowanych układów. W zależności od typu roztworu i pH dominujące formy Ni(II) to: wolne jony Ni^{2+} , kompleksy chlorkowe $NiCl^+$, kompleksy siarczanowe $Ni(SO_4)_2^{2-}$ lub kompleksy glukonianowe $NiGlu^+$. Uzyskane wyniki dla roztworów soli prostych porównano z danymi literaturowymi wykazując podobieństwa i różnice w obliczeniach wynikających nie tylko z zastosowanych stężeń składników elektrolitu, lecz przede wszystkim z rozważanych równowag jonowych i możliwości tworzenia się różnych kompleksów. Analogiczne obliczenia wykonano dla kąpieli glukonianowych. Uzyskane diagramy dostarczają nowych informacji, dotychczas niedostępnych, ułatwiając interpretację wyników pomiarów elektrochemicznych. Elektrolity nikielowe scharakteryzowano także pod kątem zdolności buforujących, które porównano z wynikami otrzymanymi dla roztworów nie zawierających jonów Ni(II). Uzyskane rezultaty powiązano ze specyfikacją roztworów wskazując rolę najważniejszych form jonowych w mechanizmie zapobiegania zmianom pH. Stwierdzono, że proces katodowy hamowany jest przez jony siarczanowe i glukonianowe, przy czym jednocześnie oba składniki w obecności jonów amonowych przyczyniają się do znacznego wzrostu pojemności buforowej elektrolitów. W pracy wyznaczono również warunki osadzania metalu, katodowe wydajności prądowe oraz scharakteryzowano osady katodowe (morfologia, grubość, mikrotwardość) otrzymane w poszczególnych roztworach w warunkach potencjostatycznych. Adsorpcja jonów siarczanowych i glukonianowych na powierzchni katody oraz tworzenie się kompleksów Ni(II) sprzyja wygładzaniu powierzchni powłok, hamując narastanie warstw porowatych. Uzyskano warstewki o grubości w zakresie od ok. 3 μm do 11 μm w kąpielach bez dodatku glukonianu sodu, podczas gdy w roztworach glukonianowych grubości warstw otrzymanych w analogicznych warunkach obniżyły się do wartości w zakresie 2 – 8 μm (60 min), przy równoczesnym obniżeniu wydajności prądowej od 35-78% do 34-55% (w zależności od składu kąpieli i potencjału katodowego). Analiza krzywych polaryzacyjnych wykazała, iż etapem powolnym reakcji katodowej jest etap przeniesienia ładunku przez granicę faz: katoda-elektrolit (kontrola aktywacyjna). Wzrost wartości współczynnika symetrii bariery potencjałowej dla katodowej redukcji jonów Ni(II) w obecności jonów glukonianowych potwierdza hipotezę o adsorpcji dodatku na powierzchni katody (jony glukonianowe stosowane są również jako inhibitor korozji, któremu przypisuje się działanie według mechanizmu adsorpcyjnego). Wnioski o działaniu adsorpcyjnym jonów glukonianowych zostały potwierdzone również w trakcie pomiarów realizowanych w roztworach nie zawierających soli nikiel. Anodowa analiza strippingowa wykazała, że w czasie osadzania nikiel na powierzchni węgla szklanego tworzą się dwie fazy roztwarzające się przy różnych potencjałach. Ich obecność opisano w latach 1980-tych⁴, lecz w publikacjach naukowych rzadko się o tym wspomina (pojawienie się podwójnego piku anodowego

⁴ Fleishmann i Saraby-Reintjes, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 69

tłumaczy się częściej obecnością form wodorotlenkowych). Bezpośrednio na powierzchni podkładki tworzy się β -Ni (międzywęzłowy stop niklu z wodorem), który roztwarza się przy potencjale ok. $-0,25\text{V}$ (wzgl. Ag/AgCl^5). Przy potencjałach bardziej elektrododatnich ($0,2 \pm 0,1\text{ V}$) utlenia się nikiel osadzony na warstwie niklu. Zastosowanie modeli matematycznych zarodkowania fazy stałej w procesie elektrochemicznym (pomiarы chronoamperometryczne) pozwoliły na określenie progresywnego mechanizmu nukleacji niklu z uwzględnieniem przebiegu równoległej reakcji redukcji jonów wodorowych oraz wyznaczenie m.in. szybkości powstawania zarodków metalicznych, średnich współczynników dyfuzji jonów metalu w zależności od typu zastosowanej soli nikielowej.

W pracach A-8 i A-9 opisano badania poświęcone *katodowemu osadzaniu cyny*. Zwykle powłoki cynowe uzyskuje się z kąpeli silnie kwaśnych lub silnie alkalicznych. Ograniczenia te wynikają z silnej tendencji do hydrolizy soli Sn(II) w roztworach o pH powyżej 3, co skutkuje wytrącaniem się osadów soli zasadowych i/lub wodorotlenku cyny. Kąpiele kwaśne zawierają zwykle siarczan cyny(II). Są one łatwe w eksploatacji, natomiast wymagają dodatków organicznych (np. 2-naftol, klej kostny, fenol, krezol) o ściśle kontrolowanych i utrzymywanych na stałym poziomie stężeniach (kilkadziesiąt g/dm^3), które umożliwiają nakładanie zwartych warstw⁶. Roztwory alkaliczne zawierające sole cyny(IV), wymagają stosowania ściśle określonych parametrów elektrolizy. Dotyczy to przede wszystkim anodowej gęstości prądu, której zbyt niska wartość skutkuje tworzeniem się jonów Sn(II) i powstawaniem powłok gąbczastych.

W publikacjach A-8 i A-9 przedstawiono rozwiązania alternatywne dla dotychczas stosowanych kąpeli. Wprowadzenie do słabo kwaśnego elektrolitu glukonianu sodowego prowadzi do tworzenia się rozpuszczalnych kompleksów glukonianowych Sn(II) , których udział jest dominujący już przy pH powyżej 2,5. Efekt ten występuje nawet w roztworach chlorkowych, w których jony cyny(II) łatwo tworzą różnorodne kompleksy chlorkowe SnCl_n^{2-n} ($n=1\div 4$) (A-9). W publikacji A-8 przeprowadzono dyskusję pomiarów elektroanalitycznych wskazując inhibitujący wpływ jonów siarczanowych na przebieg katodowej redukcji jonów cyny w roztworach chlorkowo-glukonianowych. Pomimo, iż Sn(II) może tworzyć związki kompleksowe z jonami siarczanowymi, jednak w elektrolicie dominują nadal obojętne kompleksy glukonianowe. Oznacza to, iż zmiany w kinetyce redukcji kationów cyny są wynikiem adsorpcji jonów siarczanowych na powierzchni katody. Podobnie, jak w przypadku roztworów chlorkowych (A-9), osadzanie zachodzi w warunkach prądu granicznego, co zostało wykazane w pomiarach potencjo- i galwanostatycznych. Jednak w odróżnieniu od elektrolitu chlorkowo-glukonianowego, gdzie pojawia się tendencja do tworzenia się osadów dendrytycznych przy bardziej elektroujemnych potencjałach katodowych ($-1,2\text{V}$ i niższych), adsorpcja jonów siarczanowych hamuje narastanie warstw porowatych. W pracy wykazano również jednoznacznie różnice w interpretacji wyników określających wydajność procesu katodowego realizowanego w warunkach potencjostatycznych ($m_{\text{eksp}}/m_{\text{teoret}}$) oraz często podawanego w literaturze stosunku ładunków elektrycznych zużytych w procesie anodowym i katodowym Q_A/Q_C jako miary wydajności prądowej wyznaczonej na podstawie badań woltamperometrii cyklicznej (druga z wymienionych wielkości nie odzwierciedla rzeczywistych rezultatów ze względu na zmienne warunki elektrolizy w czasie zmiany potencjału). Analogiczne efekty potwierdzono w pracy A-9. W pomiarach chronoamperometrycznych uzyskano krzywe charakterystyczne dla tworzenia się trójwymiarowych zarodków metalicznych w sposób progresywny, których wzrost jest hamowany przez dyfuzję jonów potencjałotwórczych do powierzchni katody. W roztworach siarczanowych

⁵ Wszystkie wartości potencjałów podano względem elektrody chlorosrebrowej

⁶ W roztworach kwaśnych cyna wykazuje silną tendencję do tworzenia osadów katodowych o budowie dendrytycznej.

obserwuje się natomiast nukleację natychmiastową⁷, co oznacza iż obecność jonów chlorkowych zmienia mechanizm tworzenia się fazy metalicznej. W oparciu o równania Cottrella (pomiarы chronoamperometryczne) oraz Sanda (pomiarы chronopotencjometryczne) wyznaczono średnie współczynniki dyfuzji jonów cyny(II) (rzędu 10^{-6} cm²/s).

W pracy A-9 przedyskutowano wyniki szczegółowych badań elektrochemicznych zrealizowanych w roztworach chlorkowo-glukonianowych. Wykazano, że szybkość reakcji katodowej zależy od stężenia jonów metalu: w roztworach silnie rozcieńczonych (5-10 mM Sn(II)) proces jest kontrolowany przez etap uwalniania kationu Sn(II) z kompleksów glukonianowych, natomiast w roztworach o wyższym stężeniu soli reakcja biegnie w zakresie kontroli dyfuzyjnej. Jednocześnie zaobserwowano, iż przebieg krzywych woltamperometrycznych jest zależny od stężenia jonów Sn(II), przy czym można zaobserwować dwie tendencje w zakresach stężeń poniżej i powyżej 50 mM. W obu przypadkach wzrost stężenia jonów potencjałotwórczych ułatwia osadzanie metalu, lecz jedynie w 50 mM roztworze reakcja katodowa jest uprzywilejowana. Potwierdzeniem tego zjawiska jest obserwacja części anodowych krzywych, w których widoczne są dwa osobne piki anodowe (jeden dla zakresu 10-50 mM, drugi 75-100 mM – przy wyższym potencjale), przy czym oba mieszczą się w obrębie wysokiego pojedynczego piku zarejestrowanego w elektrolicie zawierającym 50 mM Sn(II). Zmiany te powiązano z równowagowym składem roztworów, tj. udziałów kompleksów chlorkowych i glukonianowych w elektrolitach o różnym stężeniu jonów cyny(II). Wyniki woltamperometrii cyklicznej i anodowej analizy strippingowej skorelowano z rezultatami pomiarów potencjostatycznych, które wykazały różnice w elektrochemicznym zachowaniu się zwartej warstwy oraz ziaren dendrytycznych β -Sn (typ osadu katodowego zależy od stężenia Sn(II) i warunków potencjałowych osadzania) oraz ujawnianiem się określonych płaszczyzn krystalograficznych w powłokach otrzymywanych przy bardziej elektroujemnych potencjałach. Efekty te skutkują pojawianiem się pików anodowych przy różnych wartościach potencjałów (pomiarы potencjodynamiczne). Początkowe etapy osadzania powłoki badano metodą chronoamperometryczną. Uzyskane wyniki poddano analizie wg modelu zarodkowania zaproponowanego przez Scharifkera i Hillsa⁸. Niestety nie jest możliwe jednoznaczne określenie typu nukleacji ze względu na bardzo złożoną specyfikację składu jonowego elektrolitu. Analiza krzywych *i-t* spełniających równanie Cottrella pozwoliła na wyznaczenie średnich współczynników dyfuzji jonów Sn(II) w badanych elektrolitach, które wykazały zgodność z wartościami podanymi w publikacji A-8.

Współosadzanie stopów Ni-Sn przedstawiono w pracach A-10 i A-11. W publikacji A-10 opisano warunki współosadzania niklu i cyny w roztworach chlorkowo-siarczanowych bez dodatku związków kompleksujących. Wymaga to stosowania elektrolitu silnie kwaśnego (pH 1). W tych warunkach nikiel występuje w postaci kationu prostego, natomiast cyna tworzy głównie kompleksy chlorkowe. Warunki otrzymywania powłok wytypowano na podstawie pomiarów woltamperometrycznych (osadzanie potencjostatyczne) oraz pomiarów z zastosowaniem komórki Hulla (osadzanie galwanostatyczne). W warunkach potencjostatycznych otrzymano warstwy silnie porowate, których morfologia i skład fazowy są odpowiednie dla potencjalnych zastosowań jako materiał elektrodowy w bateriach litowo-jonowych. W osadach katodowych stwierdzono obecność cyny oraz fazy Ni₃Sn₄, przy czym udział niklu wynosił 7-10 %mas. Osadzanie galwanostatyczne sprzyja tworzeniu się warstewek zwartej, lecz o budowie fazowej analogicznej do składu powłok otrzymanych przy

⁷ Gomez i in., J. Electroanal. Chem, 465(1999)63; Wen i Szpunar, Electrochim Acta, 50(2005),2393

⁸ Scharifker i Hills, Electrochim. Acta, 28(1983)879

stałym potencjale. W tym przypadku jednak udział niklu osiągał wyższe wartości (15-34 %mas). Różnice w składzie stopów otrzymanych w różnych warunkach wynikają z odmiennych wartości rzeczywistych gęstości prądu w czasie elektrolizy. Gęstość prądu stosowana w trakcie pomiarów potencjostatycznych obliczona na podstawie wartości ładunku elektrycznego sięgała 6-10 A/dm², podczas gdy w warunkach galwanostatycznych stosowano wartości 0,5-1,5 A/dm². Badania wykazały jednak, że czynnikiem decydującym o składzie fazowym stopów jest skład elektrolitu, przy czym należy spodziewać się różnych proporcji poszczególnych faz w osadzie katodowym.

W pracy A-11 przedstawiono wyniki badań *kąpieli nowego typu*: słabo kwaśnych chlorkowo-glukonianowych oraz chlorkowo-siarczanowo-glukonianowych (pH 3,5) jako alternatywnych i mniej toksycznych w porównaniu do kwaśnych roztworów chlorkowo-fluorkowych. Równoczesna obecność soli niklu i cyny w kąpielu powoduje zmiany w dystrybucji form jonowych w elektrolitach w stosunku do kąpeli zawierających sól jednego z metali. W roztworze chlorkowo-glukonianowym dominuje kompleks NiGlu⁺, przy jednakowych stężeniach kompleksu obojętnego SnGlu₂ i wolnych kationów Ni²⁺. Natomiast w obecności jonów siarczanowych diagram równowagi przewiduje obecność SnGlu₂ i Ni(SO₄)₂²⁻ o porównywalnych stężeniach oraz znacznie niższy udział NiGlu⁺. Różnice w specyfikacji obu kąpeli wpływają w znaczący sposób na warunki osadzania stopów. Wstępne pomiary woltamperometrii cyklicznej wykazały możliwość tworzenia się nowej fazy Ni-Sn, która roztwarza się w zakresie potencjałów znajdujących się pomiędzy pikami anodowymi charakterystycznymi dla utleniania czystego niklu i czystej cyny. Jednocześnie proces katodowy rozpoczyna się w zakresie potencjałów pomiędzy wartościami odpowiadającymi wydzielaniu pojedynczych składników. Przeprowadzono analizę termodynamiczną procesu współwydzielania niklu i cyny. Rozważano możliwość tworzenia się pięciu związków międzymetalicznych (NiSn, Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄, NiSn₉). Uwzględniając zmiany potencjałów elektrodowych niklu i cyny na skutek formowania się nowej fazy obliczono różnicę potencjałów kwazispoczynkowych⁹ obu elektrod dla stosowanych stężeń jonów potencjałotwórczych. Ze względu na ujemne wartości standardowych energii swobodnych tworzenia się faz międzymetalicznych przyjęto, że potencjały redukcji obu kationów przesuną się w stronę wyższych wartości na skutek tworzenia się faz Ni_xSn_y w odniesieniu do potencjałów równowagowych elektrod niklowej i cynowej. Zwykle osadzanie stopów Ni-Sn biegnie przy potencjałach bardziej elektrododatnich niż potencjał elektrodowy metalu mniej szlachetnego (tu: niklu), co obserwowano w pomiarach woltamperometrycznych. W literaturze jednak opisane są również przypadki otrzymywania stopów Ni-Sn przy potencjałach nawet bardziej elektrododatnich niż potencjał wydzielania cyny. Przeprowadzona w pracy A-11 analiza wykazała, że najmniejsza różnica potencjałów równowagowych obu składników stopu występuje w przypadku powstawania trzech faz: Ni₃Sn₄ ($\Delta E_{Ni-Sn} = 0V$), NiSn ($\Delta E_{Ni-Sn} = 0,11V$) i Ni₃Sn₂ ($\Delta E_{Ni-Sn} = 0,29V$), które istotnie są najczęściej identyfikowane w elektrolitycznych powłokach Ni-Sn. Należy jednak pamiętać, że rzeczywiste warunki osadzania stopów są uzależnione od wielkości nadpotencjału katodowej redukcji jonów potencjałotwórczych (zależnej od specyfikacji elektrolitu i warunków hydrodynamicznych). Przeprowadzono współosadzanie niklu i cyny w warunkach potencjostatycznych uzyskując warstwy o znacznie różniącym się składzie, pomimo jednakowego stężenia jonów niklu i cyny w obu badanych elektrolitach. Różnice te skorelowano ze składem równowagowym kąpeli stwierdzając, że zahamowanie osadzania niklu w roztworze zawierającym jony siarczanowe związane jest z wolniejszym transportem jonów Ni(SO₄)₂²⁻ w kierunku katody

⁹ Kröger, J. Electrochem. Soc., 125(1978)2028

w porównaniu do kompleksów kationowych NiGlu^+ dominujących w roztworze chlorkowym. Na podstawie składu osadów katodowych obliczono parcjalne krzywe polaryzacyjne katodowej redukcji jonów niklu, cyny i wodoru. Stwierdzono, że współosadzanie cyny biegnie w warunkach prądu granicznego, analogicznie jak w przypadku układu jednoskładnikowego (A-8, A-9). Podobnie, jak we wcześniej omówionych pracach, obecność jonów siarczanowych zapobiega tworzeniu się warstw porowatych i obniża nieco katodową wydajność prądową, jednak umożliwia otrzymywanie warstw dobrej jakości w szerszym zakresie potencjałów. Analiza fazowa otrzymanych powłok jest złożona ze względu na bardzo zbliżone położenie pików charakterystycznych dla różnych faz Ni_xSn_y . Zidentyfikowano obecność NiSn i Ni_3Sn_4 jako najbardziej prawdopodobnych faz (zgodnie z przewidywaniami termodynamicznymi; brak pików charakterystycznych dla Ni_3Sn_2), przy czym w roztworach z dodatkiem jonów siarczanowych obserwowano stopniowy zanik lub poszerzenie pików dyfrakcyjnych, co jest charakterystyczne dla warstw nanokrystalicznych i amorficznych. Skład fazowy warstw stopowych powiązано z wynikami anodowej analizy strippingowej oraz składem chemicznym warstw. Stwierdzono, że w roztworach chlorkowo-glukonianowych powstają osady dwufazowe (NiSn i Ni_3Sn_4), chociaż przy potencjałach bardziej elektrododatnich w osadach pojawia się także $\beta\text{-Sn}$. W osadach katodowych uzyskanych w kąpielach z dodatkiem jonów siarczanowych dominuje faza NiSn . Na podstawie uzyskanych wyników przyjęto, że anodowe utlenianie cyny i fazy bogatej w cynę Ni_3Sn_4 zachodzi przy potencjale ok. $-0,40\text{V}$, roztwarzanie fazy NiSn następuje przy potencjale $-0,06\text{V}$, natomiast utlenianie niklu przy potencjale $-0,13\text{V}$. Badania etapu zarodkowania w układzie dwuskładnikowym wykazały natychmiastowe tworzenie się zarodków trójwymiarowych, których wzrost jest determinowany przez dyfuzję jonów potencjałotwórczych. Jednocześnie przebieg krzywych chronoamperometrycznych był całkowicie odmienny od uzyskanych w układach jednoskładnikowych. Podczas równoczesnego rozładowania dwóch typów kationów przy wyższych potencjałach ($-0,7\text{V}$ – $-0,9\text{V}$) nie obserwowano charakterystycznego wzrostu gęstości prądu świadczącego o tworzeniu się nowej fazy na katodzie. Efekt ten zaobserwowano przy potencjałach bardziej elektroujemnych, przy czym poniżej -1V przebieg krzywych ponownie uległ zmianie. W roztworze chlorkowo-glukonianowym osadzanie powłoki kontrolowane jest przez transport jonów do powierzchni elektrody (wykładniczy spadek gęstości prądu aż do osiągnięcia plateau), co jest zgodne z morfologią otrzymanych warstw (tendencja do narastania kolumnowych struktur). W obecności anionów siarczanowych, na krzywych $i-t$ pojawia się minimum, po czym gęstość prądu katodowego wzrasta do praktycznie stałego poziomu, lecz na krzywej pojawiają się niewielkie wahania charakterystyczne dla wzrostu wielozarodkowego-wielowarstwowego (przy większej polaryzacji katodowej zwiększa się częstotliwość zarodkowania, co prowadzi do tworzenia się nowych zarodków metalicznych na powstałych uprzednio). W efekcie otrzymuje się warstwy o bardziej wyrównanej powierzchni, co jest zgodne z obserwacjami mikroskopowymi.

Opisane powyżej badania wykazały, że dodatek glukonianu sodowego umożliwia współosadzanie niklu i cyny ze słabo kwaśnych trwałych kąpeli. Dodatkowe pozytywne działanie wykazuje wprowadzenie jonów siarczanowych do układu chlorkowego. Niestety nie jest możliwe całkowite wyeliminowanie jonów chlorkowych jako składnika elektrolitu. Związane jest to z kilkoma przyczynami, którymi są: łatwiejsze rozpuszczanie soli cyny(II) oraz zmniejszenie tendencji do hydrolizy na skutek tworzenia kompleksów chlorkowych; ograniczenie rozpuszczalności soli siarczanowych w wyniku efektu wspólnego jonu (dodatek siarczanu amonu jako składnika buforującego) w roztworach siarczanowych; obecność jonów chlorkowych zapobiega pasywacji anod.

Pozytywne wyniki badań w układzie Ni-Sn z zastosowaniem roztworów glukonianowych postanowiono zaadaptować do znacznie trudniejszego układu Ni-Mn. Wiadomym jest, że mangan jest metalem o najniższym potencjale elektrodowym, który można uzyskać z roztworów wodnych w procesie elektrolizy. Utrudnia to znacznie otrzymywanie powłok zawierających mangan, tym bardziej, że redukcji jonów Mn(II) towarzyszy intensywne współwydzielanie wodoru, a sam metal ulega samorzutnie wtórnemu roztwarzaniu w kontakcie z elektrolitem. Ponadto, obecność kationów metali o wyższym potencjale elektrodowym znacznie obniża wydajność prądową katodowej redukcji jonów Mn(II). Z tego względu osadzanie manganu prowadzi się zwykle z roztworów o pH zbliżonym do obojętnego, z zastosowaniem odpowiednich inhibitorów wydzielania wodoru. Współosadzanie stopów wymaga natomiast stosowania związków kompleksujących jony innych metali. W pracy A-12, nikiel i mangan osadzano katodowo z kwaśnego roztworu chlorkowo-siarczanowego w obecności i bez dodatku glukonianu sodu (aniony glukonianowe nie tworzą kompleksów z Mn(II) w roztworach kwaśnych). Warunki elektrolizy wytypowano na podstawie pomiarów chronowoltamperometrycznych i testów w komórce Hulla. W roztworach bez glukonianu sodu otrzymano warstwy porowate o znacznej zawartości wtrąceń niemetalicznych (tlenki/wodorotlenki), podczas gdy dodatek jonów glukonianowych prowadził do powstania zwartych warstw z siatką drobnych spękań o blisko dwukrotnie niższej zawartości tlenu. Niestety wydajność katodowa współosadzania obu metali była bardzo niska (maksymalnie 37% przy $-1,6V$ lub 27% przy $4A/dm^2$), co spowodowane było głównie wtórnym roztwarzaniem się mniej szlachetnego składnika.

Wyjaśnienie wpływu anionów (chlorkowych, siarczanowych, glukonianowych) na przebieg procesów katodowych w słabo kwaśnych roztworach soli manganu(II) stanowiło cel pracy badawczej A-13. Roztwory stosowane w pomiarach scharakteryzowano pod względem składu jonowego, a także właściwości fizykochemicznych (gęstość, lepkość, pojemność buforowa). Przeprowadzono bardzo szczegółowe badania elektroanalityczne z zastosowaniem wirującej elektrody dyskowej, a wyniki pomiarów elektrochemicznych skorelowano ze specyfikacją kąpieli. Pomiarzy zrealizowano przy użyciu elektrody z węgla szklatego uzasadniając konieczność wyboru takiego materiału w porównaniu do innych typów podłoża (Pt, Au, Ni). Stwierdzono występowanie dwóch charakterystycznych zakresów potencjałów, w których zachodzi: wydzielanie wodoru ($-0,8 \div -1,6V$) oraz współwydzielanie wodoru i manganu (poniżej $-1,6V$), przy czym przebieg reakcji katodowych zależy w istotny sposób od składu elektrolitu. Wykazano, że w pierwszym z wymienionych zakresów redukcja jonów wodorowych biegnie w zakresie prądu granicznego w roztworach siarczanowych (kontrola dyfuzyjna), podczas gdy w roztworach chlorkowych reakcja zachodzi w zakresie kontroli aktywacyjnej. Jednocześnie stwierdzono, że w tym zakresie potencjałów wydzielanie wodoru związane jest z obecnością jonów amonowych w kąpieli. Wyniki anodowej analizy strippingowej, woltamperometrii liniowej, pomiarów chronoamperometrycznych oraz potencjostatycznych wykazały, że w kąpieli chlorkowej redukcja jonów wodorowych (pochodzących z NH_4^+ i H_3O^+) jest znacznie utrudniona na skutek silnej adsorpcji dodatnich kompleksów $MnCl^+$ na katodzie. Ułatwia to szybkie zarodkowanie metalu poniżej potencjału $-1,6V$ oraz tworzenie się powłok drobnoziarnistych. Jednak niewielka pojemność buforowa i obecność jonów chlorkowych sprzyja wtórnemu roztwarzaniu metalu. Wprowadzenie jonów glukonianowych hamuje etap nukleacji i szybkość reakcji wtórnej, lecz zwiększona pojemność buforowa sprzyja hydrolizie produktów roztwarzania metalu, co skutkuje wytrącaniem się osadów solnych. W roztworach siarczanowych natomiast wtórne roztwarzanie manganu zachodzi powoli, przy czym zdolności buforowe elektrolitu są niewystarczające do utrzymania stałej wartości pH przy powierzchni katody. Połączenie

właściwości anionów siarczanowych i glukonianowych umożliwia uzyskanie powłoki metalicznej odpornej na samorzutne roztwarzanie się w kontakcie z roztworem wodnym. Słaba adsorpcja kompleksu obojętnego $MnSO_4$ na powierzchni katody umożliwia redukcję jonów wodorowych w zakresie potencjałów poprzedzających wydzielanie metalu, co ujawnia się w postaci prądu granicznego. Wykazano także, że równoczesna obecność w kąpeli jonów amonowych i glukonianowych ułatwia proces redukcji jonów wodorowych pochodzących z cząsteczek słabego kwasu glukonowego adsorbującego się na powierzchni elektrody, przy czym aniony glukonianowe są następnie neutralizowane przez kation amonowy z równoczesnym odtworzeniem cząsteczki kwasu (przy potencjałach powyżej $-1,6V$; porównanie z zachowaniem się roztworów zawierających jon sodowy w miejsce jonu amonowego). Osadzanie manganu rozpoczyna się przy potencjale katodowym $-1,6V$, niezależnie od typu stosowanego elektrolitu. W zależności od zakresu potencjału, reakcja biegnie w obszarze aktywacyjnym lub dyfuzyjnym. W pierwszym obszarze wyznaczono współczynniki kierunkowe równania Tafela, których wartości są charakterystyczne dla redukcji jonów $Mn(II)$ w układach chlorkowych oraz współwydzielania manganu i wodoru w roztworach siarczanowych (niezależnie od obecności glukonianu sodu). Potwierdza się to również w trakcie analizy obszarów dyfuzyjnych (interpretacja równania Lewicza). W pracy wyznaczono także współczynniki dyfuzji jonów potencjałotwórczych, potwierdzono natychmiastowy mechanizm zarodkowania manganu oraz określono gęstość rozkładu zarodków, które potwierdzają różnice w elektrochemicznym zachowaniu się analizowanych układów. Uzyskane wyniki wskazują na istotną zależność pomiędzy składem roztworów, przebiegiem reakcji elektrochemicznych i rodzajem osadu katodowego. Równocześnie potwierdzono, że jony glukonianowe stanowią korzystny dodatek do kąpeli, ułatwiający osadzanie manganu z roztworów słabo kwaśnych, przede wszystkim ze względu na zdolności buforowe układu $HGl u/HGl u^-/NH_4^+$ co w znaczny sposób hamuje wtórne roztwarzanie się warstw manganowych pod wpływem elektrolitu.

Podsumowanie:

Przeprowadzono serie badań eksperymentalnych o dużym znaczeniu naukowym i poznawczym. Szczególne osiągnięcia naukowe prac A-1 ÷ A-6 stanowią: określenie roli kwasu maleinowego jako stabilizatora kąpeli do bezprądowego osadzania powłok kobaltowych i niklowych; wyjaśnienie ścisłych korelacji pomiędzy właściwościami powierzchniowymi ceramicznych cząstek dyspersyjnych i ich zdolnością wbudowywania się w osnowę metaliczną w procesie bezprądowego osadzania; opracowanie nowatorskiej metody otrzymywania kobaltowych powłok kompozytowych w celu poprawy twardości i odporności na ścieranie powierzchni elementów, zwłaszcza wykonanych z aluminium. Prace A-7 ÷ A-13 pozwoliły wyjaśnić rolę jonów chlorkowych, siarczanowych oraz glukonianowych w procesach katodowej redukcji jonów metali o znacznie różniących się właściwościami elektrochemicznych. Wykazano, że obecność jonów siarczanowych i glukonianowych hamuje procesy redukcji jonów metali, zwiększa pojemność buforową kąpeli elektrolitycznych, a jednocześnie znacząco zmienia budowę i skład osadów katodowych. Powiązano wyniki pomiarów elektrochemicznych z budową osadów katodowych. Wyznaczono średnie współczynniki dyfuzji jonów potencjałotwórczych. Uzyskane wyniki posiadają duży potencjał aplikacyjny: umożliwiają wprowadzenie nowych, słabo kwaśnych kąpeli galwanicznych, co jest zasadniczym osiągnięciem, szczególnie w przypadku otrzymywania cyny, stopów niklu z cyną, jak też powłok manganowych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

5.1. Informacje ogólne

Jestem absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Studia ukończyłam w 1995 roku, uzyskując stopień naukowy magistra chemii. Pracę magisterską pt. „*Podręcznik z ochrony i kształtowania środowiska dla młodzieży szkół średnich (gleba i żywność)*” zrealizowałam pod opieką dr Krystyny Łopaty. Pierwsza część pracy została opublikowana w postaci podręcznika: K. Łopata, E. Rudnik, E. Nowak, *Tajemnice gleby. Podręcznik dla uczniów szkół średnich* (WSiP, 1997). Tematyka zawarta w pracy została zaprezentowana m.in. na seminarium dla nauczycieli w Rzeszowie oraz II Ogólnopolskim Sympozjum „Ochrona Środowiska w Nauczaniu Szkolnym” w Toruniu.

W lipcu 1995 roku otrzymałam dyplom ukończenia trzyletniego Studium Pedagogicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego uzyskując pełne kwalifikacje pedagogiczne do pracy nauczycielskiej. W czerwcu 1996 roku ukończyłam roczne studia podyplomowe „Ochrona i kształtowanie środowiska geograficznego” realizowane na Wydziale Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Od grudnia 1995 jestem pracownikiem Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej. W latach 1996-2000 uczęszczałam na studia doktoranckie na Wydziale Metali Nieżelaznych. Stopień naukowy doktora nauk technicznych w dyscyplinie metalurgia uzyskałam w Akademii Górniczo-Hutniczej w listopadzie 2000 roku za pracę pt. „*Hydrometalurgiczna metoda otrzymywania kompozytu na podstawie stopu Co-Ni umacnianego cząstkami dyspersyjnymi*”. Promotorem rozprawy doktorskiej była prof. dr hab. Lidia Burzyńska, a recenzentami rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Jerzy Sędzimir (Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych) i prof. dr hab. Andrzej Pomianowski (Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polskiej Akademii Nauk). Wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej zostały opublikowane (cztery publikacje, w tym trzy w czasopiśmie z wykazu JCR – Zał.4a: A.I poz. 1, 2, 21; A.III poz.1) i zaprezentowane na trzech międzynarodowych konferencjach naukowych (Zał. 4: A.VI poz. 9-11). Od 2001 roku pracuję na stanowisku adiunkta w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych WMN AGH.

5.2. Działalność naukowo-badawcza i ekspercka

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych, moja działalność naukowo-badawcza nadal pozostaje związana z hydrometalurgią metali nieżelaznych. Dominującymi kierunkami są:

- elektrochemiczna synteza warstw metalicznych i kompozytowych – szereg prac badawczych zrealizowanych po obronie doktoratu stanowiło kontynuację tematyki podjętej w rozprawie doktorskiej. Dotyczyły one głównie określenia roli dodatków organicznych i nieorganicznych w procesach wbudowywania cząstek węgla krzemu w osnowę metaliczną. Prace przeprowadzono m.in. w ramach jednego z zadań projektu badawczego zamawianego „*Poprawa konkurencyjności i innowacyjności krajowego przemysłu przetwórczego metali nieżelaznych poprzez opracowanie zaawansowanych materiałów metalicznych i technologii ich wytwarzania*” (realizacja: konsorcjum szkół wyższych i instytutów badawczych)
- odzysk metali z surowców odpadowych i wtórnych z zastosowaniem metod hydrometalurgicznych – badania realizowane m.in. w ramach kilku projektów badawczych,

których celem było opracowanie metod selektywnego odzysku metali nieżelaznych. Prowadzono m.in. badania mechanizmu ługowania i anodowego roztwarzania materiałów syntetycznych („*Wpływ składu fazowego stopów na bazie miedzi na warunki ich roztwarzania i odzysk czystych metali*”), jak też odpadowych i pochodzących z produkcji przemysłowej („*Odzysk kobaltu z przemysłowych żużli po procesie konwertorowania kamienia miedzianego*” – zrealizowany we współpracy IMN w Gliwicach, „*Opracowanie metod odzysku metali ze złomu elektronicznego*” realizowanego przez konsorcjum REMET) z zastosowaniem roztworów kwaśnych i amoniakalnych. Uzyskane wyniki przedstawiono w szeregu publikacji na temat odzysku miedzi i kobaltu z wieloskładnikowych stopów wielofazowych. Byłam również autorką badań mających na celu określenie zachowania się telluru i tellurków (przede wszystkim miedzi i ołowiu) w warunkach anodowego utleniania, realizowanych w ramach projektu rozwojowego („*Określenie parametrów technologii odzysku telluru z półproduktów oraz materiałów odpadowych towarzyszących procesowi produkcji miedzi w HM Głogów*”). Wyniki tych badań stanowiły również inspirację do realizacji pionierskiej pracy dotyczącej analizy mechanizmu katodowego współosadzania miedzi z tellurem (zał.4a, A.II.33). Zainteresowaniem innych autorów cieszy się praca dotycząca selektywnego rozdziału metali z zużytych baterii (zał.4a, A.II.11).

- zastosowanie reduktorów w procesach autokatalitycznego wytrącania metali z roztworów wodnych – doświadczenie zdobyte w trakcie badań własnych poświęconych procesom autokatalitycznego osadzania metali (niklu, kobaltu, miedzi, kobaltu z molibdenem, cyny) i etapu zarodkowania (srebra), zaowocowały m.in. współpracą przy realizacji prac dotyczących wytrącania i odzysku metali szlachetnych z roztworów wodnych.

Dotychczas brałam aktywny udział w realizacji ośmiu projektów naukowo-badawczych, a także badań w ramach prac statutowych WMN AGH (zał.4a, A.VII-VIII). Wyniki zrealizowanych prac eksperymentalnych, jak i przeglądowych są opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym i krajowym (65 publikacji, w tym 42 artykułów w czasopismach z listy JCR; 5 samodzielnych), monografii (rozdział) oraz w materiałach konferencyjnych (12). Jestem także współautorką jednego zgłoszenia patentowego i jednego patentu krajowego. Sumaryczny *Impact Factor* publikacji wynosi 56,299 (zgodnie z rokiem opublikowania). Poniżej zestawiono dane dotyczące cytowań według różnych baz danych.

Stan z dn. 1.04.2015	Web of Science	Scopus	Publish or Perish/ Google Scholar
Liczba cytowań (bez autocytowań)	262 (222)	265 (226)	368 (310)
Indeks Hirsha	9	9	10

Równoległe do realizacji badań podstawowych prowadzę prace ukierunkowane na współpracę z jednostkami przemysłowymi, zarówno z dużymi, jak i średnimi oraz małymi przedsiębiorstwami (zał.4a, A.IX). Na zlecenie partnerów przemysłowych przeprowadziłam osiem prac badawczych (jako główny wykonawca lub kierownik projektu), a także wystawiłam opinię o innowacyjności projektu. Prace badawcze koncentrowały się głównie na zagadnieniach dotyczących realizacji hydrometalurgicznych procesów przemysłowych oraz oceny możliwości efektywnego odzysku metali nieżelaznych z materiałów odpadowych. Współpraca z przedsiębiorstwami realizowana jest także na poziomie projektów naukowo-badawczych (zał.4a, A.VII).

W ramach kilkumiesięcznego stażu przemysłowego programu „*Innowacyjny Transfer*”, biore udział w opracowaniu nowatorskich metod monitorowania hydrometalurgicznych procesów technologicznych (zał.4a, A.X). Metoda ciągłego monitoringu stężenia Cu(II) w silnie kwaśnych roztworach została już wdrożona w linii technologicznej (zał.4a, A.XI). Odbywam również trzymiesięczny staż dla naukowców w ramach programu „*Innowacyjność szansą na rozwój małopolskich przedsiębiorstw*”. W trakcie stażu zostanie opracowana nowoczesna metoda nanoszenia warstw izolacyjnych na powierzchnie metaliczne (zał.4a, A.X). Oba programy są współfinansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego

Prowadzę także działalność ekspercką (zał.4a, B). Jestem zapraszana przez edytorów do recenzowania artykułów w czasopismach naukowych: przygotowałam dotychczas recenzje 108 prac, z czego 95% stanowią manuskrypty przesłane do 25 czasopism indeksowanych w JCR (m.in. *Hydrometallurgy, Surface and Coatings Technology, Applied Surface Science*). W latach 2009-2013 przeprowadziłam ocenę kilku wniosków w ramach pracy eksperckiej projektu „*Doctus – Małopolski Fundusz Stypendialny dla Doktorantów*”. Ponadto, recenzowałam wnioski projektu badawczego w ramach konkursu „*High Tech Materials*” na zlecenie Netherlands Foundation for Fundamental Research on Matter.

5.3. Działalność organizacyjna

Poza działalnością naukowo-badawczą i ekspercką, prowadzę działalność organizacyjną na rzecz Wydziału Metali Nieżelaznych oraz Katedry Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych (zał.4a, C). Byłam współorganizatorką pokazów i promocji Wydziału w trakcie Festiwalu Nauki organizowanych w Krakowie. Jestem członkiem komisji egzaminacyjnych na kierunku Metalurgia: dyplomowego inżynierskiego oraz kwalifikacji na studia II stopnia, a także komisji ds. Nagród Nauczycieli Akademickich i Pracowników Naukowych. Pełnię funkcję pełnomocnika dziekana ds. Gospodarki Substancjami Chemicznymi na WMN AGH oraz pracuję jako koordynator gospodarki odczynnikami chemicznymi i odpadami chemicznymi w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych. Pełniłam również funkcję Społecznego Inspektora Pracy WMN AGH. W ramach prac organizacyjnych realizowanych na Wydziale przygotowuję stanowiska dydaktyczne do realizacji studenckich ćwiczeń laboratoryjnych w trakcie roku akademickiego. Jestem także opiekunem naukowego Laboratorium Hydrometalurgicznego.

Jestem członkiem komitetów redakcyjnych dwóch czasopism naukowych o zasięgu międzynarodowym (*Scientific World Journal, International Journal of Metals*).

5.4. Działalność dydaktyczna

W trakcie pracy na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH prowadzę szeroką działalność dydaktyczną. Dotychczas prowadziłam zajęcia na studiach stacjonarnych i niestacjonarnych pierwszego i drugiego stopnia z kilkunastu przedmiotów wymienionych w załączniku 4a w punkcie D.I (m.in. chemia ogólna, chemia fizyczna, hydrometalurgia, korozja metali i stopów, polimery). Są to zarówno wykłady, jak i zajęcia seminaryjne/projektowe oraz ćwiczenia laboratoryjne realizowane na różnych kierunkach studiów (Metalurgia, Inżynieria Materiałowa, Zarządzanie i Inżynieria Produkcji) Wydziału Metali Nieżelaznych.

W trakcie mojej pracy na uczelni brałam udział w opracowywaniu programów dydaktycznych trzech przedmiotów (hydrometalurgia metali nieżelaznych, hydrometalurgiczne metody otrzymywania kompozytów, polimery) i sylabusów na kierunkach Metalurgia i Inżynieria Materiałowa (zał.4a, D.II). Opracowałam również 24 nowe ćwiczenia laboratoryjne wraz z przygotowaniem stanowisk ćwiczeniowych dla celów dydaktycznych (zał.4a, D.III).

Do chwili obecnej byłam promotorem 32 prac dyplomowych magisterskich i 14 prac inżynierskich (zał.4a, D.IV), a także recenzentem kilkunastu prac dyplomowych (zał.4a, D.V). Byłam również opiekunem naukowym referatów wygłaszanych na Studenckich Sesjach Kół Naukowych AGH (zał.4a, D.VI).

Jestem współautorką skryptu akademickiego W. Gumowska, E. Rudnik, I. Harańczyk, *Korozja i ochrona metali* (AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków), który doczekał się dwóch wydań (2007; 2014). Skrypt został wyróżniony Nagrodą Rektora AGH pierwszego stopnia (zał.4a, A.XII). Obecnie prowadzę prace nad opracowaniem autorskiego skryptu akademickiego „Podstawy procesów hydrometalurgicznych. Ćwiczenia laboratoryjne”.

Ewa Rudnik