

Andrzej Sobkowiak
Wydział Chemiczny
Politechniki Rzeszowskiej

Rzeszów, dnia 16 lutego 2016 r.

**Recenzja pracy doktorskiej p. mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej
z tytułem „Elektrochemiczne właściwości stopów palladu z rutenem”**

Przedstawiona mi do recenzji praca p. mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem p. prof. dra hab. Andrzeja Czerwińskiego. Celem pracy było znalezienie warunków hydroelektrochemicznego wydzielenia cienkich warstw (ok. 1 μm) stopów palladu z rutenem na podłożu z metalu szlachetnego, które stanowią tzw. elektrody o ograniczonej objętości, a następnie przeprowadzenie ich fizykochemicznej charakterystyki oraz zbadanie pod kątem możliwości przebiegu procesu sorpcji i desorpcji wodoru. Materiały wodorochłonne mogą być wykorzystane w wielu ważnych procesach o aktualnym i potencjalnym zastosowaniu (np. w ogniwach wodorowych i ogniwach paliwowych), a poznanie ich właściwości fizykochemicznych i mechanizmu sorpcji wodoru stanowi obecnie bardzo ważne zagadnienie badawcze.

Praca posiada układ typowy dla rozpraw doktorskich. W bardzo obszernej, zajmującej około połowę objętości pracy części literaturowej Doktorantka przedstawiła, na podstawie dostępnej literatury, wszelkie zagadnienia teoretyczne związane z wykonywanymi badaniami, poczynając od omówienia właściwości palladu i rutenu oraz ich stopów, przedstawienia procesów elektrochemicznej adsorpcji/desorpcji wodoru na elektrodach z palladu i jego stopów oraz procesów elektrochemicznego utleniania tych powierzchni, a także procesów magazynowania wodoru. Jest to dogłębny przegląd literatury i bardzo wartościowy materiał

referencyjny. Szkoda jedynie, że Autorka nie dokonała bardziej starannej edycji, co znacznie podniosłoby wartość tego opisu. Przytoczę tutaj kilka uwag:

- na str. 10 i 11 brakuje odnośników literaturowych przy wymienionych nazwiskach badaczy,
- rys. 6 jest bardzo słabej jakości i użyte na nim oznaczenia nie odpowiadają tym zamieszczonym w podpisie,
- niezrozumiałe jest zdanie na str. 20 „z $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ po odparowaniu z HCl powstaje jon kompleksowy $[RuCl_6]^{3-}$ (im większa liczba jonów Cl , tym większa szybkość uwodnienia jonu),
- nieadekwatny opis w tekście odnoszący się do rys. 17,
- rys. 20, 23a i 36a nie są omówione w tekście pracy,
- rys. 23b jest błędnie oznaczony jako 22b, nie można na nim rozróżnić sygnałów dla poszczególnych stopów,
- brak podpisu dla rys. 25b,
- rys. 38a jest nieczytelny,
- w rozdziale 1.8.1 generalnie brakuje odnośników literaturowych,
- oznaczenia wielkości fizykochemicznych piszemy kursywą, a symbole pierwiastków chemicznych normalną czcionką,
- zdarzają się niepełne (np. 135) lub błędne (np. 130, 140, 192) odnośniki literaturowe.

W drugiej części tego rozdziału Autorka przedstawiła krótkie omówienia stosowanych w pracy technik pomiarowych, elektrochemicznych: woltamperometrii cyklicznej, chronoamperometrii, elektrochemicznej wagi kwarcowej oraz pozostałych, stosowanych głównie do obrazowania powierzchni i ustalania struktury i składu otrzymywanych stopów: skaningowej mikroskopii elektronowej wraz ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM i EDS), mikroskopii sił atomowych (AFM), dyfrakcji rentgenowskiej, rentgenowskiej

spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz atomowej spektroskopii emisyjnej z indukcyjnie sprzężoną plazmą (ICP-AES). Zakończenie tego fragmentu rozprawy stanowi omówienie metodyki obliczania parametrów fizykochemicznych procesu sorpcji wodoru oraz parametrów pracy superkondensatora elektrochemicznego na podstawie mierzonych parametrów elektrochemicznych. Jest to bardzo dobrze napisany fragment pracy przedstawiający podstawy teoretyczne stosowanych technik pomiarowych i możliwości ich wykorzystania w wykonywanych w pracy badaniach.

Punktem wyjścia do przedstawionych w rozprawie badań była obserwacja że dodatek rutenu, który nie wykazuje sorpcji wodoru, do palladu może prowadzić do zwiększenia sorpcji wodoru przez otrzymany stop w stosunku do czystego palladu. Część eksperymentalną pracy otwiera rutynowe zestawienie stosowanych odczynników, a następnie omówione są badania, które doprowadziły do ustalenia zależności składu procentowego elektroosadzonego przy kontrolowanym potencjale stopu pallad – ruten od stężenia jonów tych pierwiastków w roztworze, jak również od stosowanego potencjału elektrody. Autorka przedstawiła również rozważania na temat wydajności procesu elektroosadzania stopu. Doktorantka ustaliła, że elektroosadzanie rutenu łącznie z palladem zachodzi w warunkach dużego nadmiaru jonów Ru^{3+} w roztworze, a zawartość procentowa tego pierwiastka w stopie rośnie, przy stałym stężeniu jego jonów, dla bardziej ujemnych potencjałów osadzania. Jednak zwiększenie stężenia jonów Ru^{3+} w roztworze powoduje obniżenie wydajności prądowej procesu elektroosadzania. Przedstawione ustalenia są dobrze udokumentowane w pracy i stanowią oryginalne wyniki, które wnoszą nową wiedzę na temat hydroelektrometalurgii stopów palladu z rutenem. Mam jednak pewne uwagi formalne. Doktorantka podaje, że do przygotowania roztworów zawierających Ru^{3+} używała $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, nie podała jednak w jaki sposób było oznaczane stężenie Ru^{3+} w roztworze. Nie rozumiem, dlaczego w metodzie

kontaktowej osadzania stopu Pd – Ru, która sprowadza się do pracy ogniwa galwanicznego nie ma możliwości pomiaru natężeń prądu, na rys. 64b nie podano wyjaśnienia znaczenia wielkości liczbowych zamieszczonych w ramkach przy punktach pomiarowych, natomiast na rys. 65 nie wiadomo jakie było stężenie jonów palladu(II) w roztworze.

Następny fragment części doświadczalnej recenzowanej pracy dotyczy badań właściwości fizykochemicznych wytwarzanych stopów palladu z rutenem. Doktorantka przeprowadziła dokładną charakterystykę morfologii powierzchni otrzymywanych stopów stwierdzając, że otrzymane stopy charakteryzują się dobrą homogenicznością, przeprowadziła pomiary profilu głębokościowego wykazując, że osadzone stopy mają grubość ok. 1 – 1,5 μm . Pokazała także, że w miarę wzrostu stężenia rutenu w stopie ulega zmianie forma powierzchniowych krystalitów. Ten fragment pracy jest bardzo dobrze udokumentowany, nie rozumiem jedynie stwierdzenia zawartego na str. 110 rozprawy, że *„na powierzchni próbki zawierającej ok. 10% Ru widoczne są ok. 800 nm większe skupiska krystalitów o rozmiarach ok. 40 nm”*. Poza tym przywołanie w tekście numerów omawianych rysunków, ułatwiłoby czytanie pracy.

Kolejny przedział pracy poświęcony został badaniom elektrochemicznym otrzymywanych stopów palladu z rutenem. Doktorantka pokazała, że kształt krzywych woltamperometrycznych charakteryzujących proces absorpcji/desorpcji wodoru zależy w znacznym stopniu od zawartości rutenu w palladzie. Cennym uzupełnieniem pomiarów woltamperometrycznych jest ich korelacja z pomiarami wykonanymi za pomocą elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej. Są to oryginalne wyniki, które charakteryzują procesy absorpcji i desorpcji wodoru oraz powstawania i redukcji tlenków powierzchniowych. W przedstawieniu tych wyników brakuje jednak pełnych informacji. Przykładowo, jakie było pole powierzchni badanych

elektrod? Jaka była wartość potencjału, przy którym rozpoczynane było rejestrowanie krzywych woltamperometrycznych i jaka była początkowa polaryzacja układu (katodowa czy anodowa?). Jedynie na str. 113 Doktorantka podaje, że *„w każdym z przypadków na rys. 76 pomiar rozpoczyna się od wartości potencjału ok. 0,4V i jest zmieniany w kierunku dodatnim”*. A jak jest w innych pomiarach? Określenie tych parametrów ma zasadnicze znaczenie dla możliwości porównywania uzyskanych wyników. Przykładowo, przedstawione na rys. 75a i b krzywe cyklowoltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie z palladu mają inny kształt i charakteryzują się innymi parametrami. Na podstawie podpisu pod rysunkiem 75 i tekstu zamieszczonego w pracy nie wynika, że powinny się one różnić. Doktorantka wykazała również, że charakterystyka woltamperometryczna powstawania tlenków powierzchniowych i ich redukcji zależy od zawartości rutenu w stopie. Szczególnie widoczne jest to dla pojedynczego pików redukcji, którego potencjał zależy liniowo od zawartości rutenu w stopie. Autorka używa określenia *„sygnał redukcji tlenków powierzchniowych”* co ma pewne uzasadnienie, ponieważ przy użyciu metody XPS wykazała, że w warstwie powierzchniowej po przeprowadzeniu anodowej polaryzacji elektrody obecne są na powierzchni PdO, RuO₂ i RuO₃, jednak na elektrodzie zawierającej jedynie warstwę rutenu nie obserwowano pików redukcji tlenków. Drobną uwagę dotyczącą tego fragmentu badań – co oznacza czerwona linia przedstawiona na rys. 79b?

Następny, bardzo obszerny fragment dysertacji poświęcony jest zagadnieniom absorpcji/desorpcji wodoru, zarówno wpływowi tego procesu na właściwości fizykochemiczne badanych stopów jak i wpływowi składu stopu na ten proces. Absorpcja wodoru zmienia stan powierzchni stopu, co wykazują badania jej morfologii oraz obserwowane przesunięcie potencjału utleniania powierzchni w kierunku wartości bardziej ujemnych, a także przesunięcie potencjału redukcji tlenków powierzchniowych w kierunku wartości bardziej dodatnich. Doktorantka

stwierdziła również, że jednokrotna absorpcja wodoru zwiększa w niewielkim stopniu współczynnik szorstkości powierzchni, natomiast wielokrotna absorpcja wodoru powoduje znaczny spadek jego wartości. Proces utleniania zaabsorbowanego wodoru występują w dwóch obszarach potencjałowych. Autorka wykazuje, że przy bardziej dodatnich potencjałach następuje utlenianie zaabsorbowanego wodoru, natomiast przy potencjałach bardziej dodatnich utlenianie zaadsorbowanego wodoru. Potencjał pikowy woltammetryczny, odpowiadający pierwszemu procesowi zależy od składu stopu i przesuwa się w kierunku potencjałów dodatnich ze wzrostem zawartości rutenu, natomiast potencjał drugiego procesu nie zależy od składu stopu. Doktorantka wykazała również, że dodatek rutenu do palladu w ilości nie większej niż 3% rutenu powoduje zwiększenie zdolności sorpcyjnej stopu, w porównaniu z czystym rutenem. Jest to interesująca obserwacja, gdyż czysty ruten nie wykazuje właściwości sorpcyjnych wodoru i może być wykorzystana do praktycznych zastosowań. Autorka podejmuje próbę wyjaśnienia tego zjawiska w sposób analogiczny jak opisany w literaturze dla stopów pallad – rad, poprzez wzrost energii poziomów Fermiego rutenu w miarę sorpcji wodoru. Reasumując, ten fragment pracy wnosi nową wiedzę umożliwiającą ewentualne wykorzystanie stopów Pd – Ru jako materiałów magazynujących wodór, a także jako katalizatorów procesu utleniania paliw organicznych w ogniach paliwowych. Również w tym fragmencie pracy pojawiły się pewne wątpliwości. Moim zdaniem nie są dokładnie opisane warunki prowadzenia eksperymentów przy rejestracji krzywych woltamperometrycznych dla różnych potencjałów sorpcji wodoru, oznaczenia na rys. 84 nie korelują z podpisem, oznaczenia pików na rys. 83, są odwrotne do tych użytych w tekście na str. 152, błędne sformułowania na str. 151 „*Rd – Ru bogaty w Pd (do ok. 7% Pd)*” i „*redukcja wodoru*”.

Badania wpływu temperatury na proces sorpcji wodoru pozwoliły na wyznaczenie, niepublikowanych wcześniej, wartości funkcji termodynamicznych

(zmiany entalpii i entropii), sorpcji wodoru w stopach Pd – Ru w zależności od ich składu. Kandydatka zbadała także warunki, w jakich może zachodzić elektroroztworzenie badanych stopów. Część doświadczeń zamykają rozważania na temat możliwości wykorzystania badanych stopów jako potencjalnych materiałów do budowy superkondensatora elektrochemicznego.

Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że Doktorantka wykonała bardzo szeroki zakres oryginalnych badań, które pozwoliły na szczegółową charakterystykę właściwości stopów palladu z rutenem jako materiałów magazynujących wodór. Badania te wpisują się w obszar prac nad nowymi, ekonomicznymi i bezpiecznymi dla środowiska źródłami energii. Należy nadmienić, że wyniki badań prezentowanych w niniejszej pracy zostały opublikowane w latach 2012 – 2015 w sześciu publikacjach z listy filadelfijskiej o zasięgu międzynarodowym oraz artykule opublikowanym w *Przemysle Chemicznym*, a także w rozdziale monografii o zasięgu krajowym. Mimo wskazania wielu uchybień edytorskich bardzo wysoko oceniam zawartość merytoryczną pracy.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia ustawowe i zwyczajowe wymagania. W szczególności przedstawia szeroki zakres badań pozwalających na wyczerpującą charakterystykę elektrochemicznie osadzonych stopów pallad – ruten jako materiałów magazynujących wodór i zawiera wyczerpującą interpretację obserwowanych zjawisk. Wnoszę więc do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie pracy i dopuszczenie p. mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uwzględniając, że przedstawione w pracy doktorskiej badania zostały opublikowane w 6 artykułach (w 4 Doktorantka jest pierwszą autorką), w czołowych

czasopismach elektrochemicznych oraz fakt, że Jej aktywność naukowa, w sumie 15 opublikowanych prac w znakomitej większości (12) w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz jedno zgłoszenie patentowe w Urzędzie Patentowym RP, wykracza znacznie ponad przeciętny poziom, zwracam się z prośbą do Wysokiej Rady o rozważenie możliwości wyróżnienia pracy doktorskiej p. mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej.

Katarzyna Hubkowska



Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Pracownia Elektroanalizy Chemicznej

Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Tel: (22) 5526200

Fax: (22) 5526434

E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

19 lutego 2016 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR KATARZYNY HUBKOWSKIEJ-KOSIŃSKIEJ

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej zatytułowana „Elektrochemiczne właściwości stopów palladu z rutenem” została wykonana pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Tematyka rozprawy obejmuje opracowanie metodologii elektrochemicznego osadzania stopów palladu z rutenem (Pd-Ru), opis ich powierzchniowych właściwości fizykochemicznych, w tym elektrochemicznych, a także badania procesów elektrochemicznej sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru, towarzyszących im zmian strukturalnych, elektrotleniania powierzchni stopów oraz wpływu absorpcji wodoru na stan ich fazy powierzchniowej. Przedmiotem zainteresowań Autorki są właściwości katalityczne oraz zdolność absorpcji wodoru palladu i jego stopów w kontekście elektrochemicznego wytwarzania i magazynowania energii. Autorka zwróciła szczególną uwagę na stopy palladu z rutenem o różnym składzie ze względu na ich obiecujące zdolności do absorpcji wodoru oraz ograniczone dane literaturowe dotyczące właściwości elektrochemicznych tych układów. Podjęta w pracy problematyka jest z pewnością zgodna ze współczesnymi trendami w chemii materiałów dla potrzeb elektrochemicznych ogniw wodorowych, kondensatorów ładunku i niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Za cenne uważam też systematyczne badania i działania Autorki zmierzające do opracowania metodologii elektrochemicznego współosadzania stopów Pd-Ru z roztworów zawierających jony Ru(III) i Pd(II). Ponadto zostały wyznaczone funkcje termodynamiczne procesów sorpcji wodoru w stopach Pd-Ru o różnych składach. Uzyskane wyniki są zatem bardzo ważne dla rozwoju chemii materiałów elektrodowych.

Praca doktorska Pani mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej składa się z następujących rozdziałów: *Streszczenia* w języku polskim i angielskim (*Abstract*);

sformułowania *Celów pracy*; *Części literaturowej*; opisu *Metod pomiarowych*; opisu *Metod obliczeniowych*; a także *Części doświadczalnej*; opisu *Wpływu wyników na dziedzinę*; *Podsumowania i wniosków*; oraz *Literatury*. Praca obejmuje 187 stron, w tym szereg rysunków, schematów i tabel oraz 264 odnośniki literaturowe. Na początku Autorka dość starannie i przejrzysto wprowadza czytelnika w problematykę elektrochemicznego otrzymywania i badania właściwości stopów palladu z rutenem. *Część literaturowa* obejmuje dyskusję właściwości fizykochemicznych palladu z uwzględnieniem sorpcji elektrochemicznej, absorpcji i desorpcji wodoru, właściwości rutenu, stopów pallad-ruten, szczegółowy opis elektrochemicznej absorpcji wodoru w palladzie i jego stopach z metalami szlachetnymi oraz elektrochemicznego utleniania powierzchni stopów metali szlachetnych z palladem i magazynowania wodoru. W odczuciu recenzenta ta dość obszerna część pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w wyżej wymienionych dziedzinach. *Część doświadczalna* opisuje aparaturę pomiarową, odczynniki stosowane podczas realizacji badań, metodykę badań i procedury przygotowania materiałów elektrodowych oraz wyniki własne dotyczące otrzymywania stopów palladu z rutenem, ich właściwości fizykochemicznych, w tym elektrochemicznych z uwzględnieniem sorpcji wodoru w różnych warunkach i temperaturach, analizy kinetycznej tego procesu, a także elektrochemicznego roztwarzania stopów i zdolności do akumulacji ładunku. Przedmiotem zainteresowań Autorki jest przede wszystkim szeroka i szczegółowa charakterystyka materiałów stopowych w postaci elektrod o ograniczonej objętości czyli cienkich powłok stopowych osadzonych na podłożu przewodzącym oraz zbadanie ich właściwości elektrochemicznych ze szczególnym uwzględnieniem procesu elektrochemicznej sorpcji wodoru. W swojej pracy Pani Katarzyna Hubkowska-Kosińska zwraca również uwagę na wybór odpowiednich metod szacowania składu powierzchniowego stopów, a także na zwiększenie ich odporności na roztwarzanie. Ponadto Autorka ustosunkowuje się do zagadnień mechanistycznych, termodynamicznych i kinetycznych związanych z sorpcją wodoru. W części końcowej pracy – w ramach podsumowania i wniosków końcowych - Autorka podkreśla znaczenie praktyczne przygotowywania stopów palladu z rutenem w kontekście możliwości absorbowania wodoru w ilościach większych niż byłoby to

możliwe w czystym palladzie. Z pracy jednoznacznie wynika, że niektóre opisane materiały stopowe mogą mieć istotne znaczenie praktyczne do bardziej efektywnego magazynowania wodoru. W odczuciu recenzenta, zaproponowane przez Autorkę podejścia badawcze (np. dotyczące określania składu powierzchniowego stopu) mają charakter bardziej ogólny i będą mogły być z powodzeniem wykorzystane do charakteryzowania innych układów. W części końcowej pracy doktorskiej, Pani Katarzyna Hubkowska-Kosińska zamieszcza ponad 250 odnośników literaturowych, które - w odczuciu recenzenta - poprawnie cytuje w tekście rozprawy.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy, należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy jest szczegółowe opracowanie i staranne opisanie nowych podejść elektrochemicznych do otrzymywania stopów palladu z rutenem w postaci cienkich powłok na podłożu przewodzącym. Na przykładzie wybranych stopów Pd-Ru, Pani Katarzyna Hubkowska-Kosińska dokonuje systematycznych badań sorpcji wodoru oraz stwierdza, że możliwe zaabsorbowanie nawet o 20% więcej wodoru w porównaniu do czystego palladu. Dość ciekawym i oryginalnym rozwiązaniem wydaje się być przeprowadzenie badań diagnostycznych z wykorzystaniem techniki mikrowagi kwarcowej (EQCM) pozwalającej na opis zarówno procesów absorpcji wodoru jak i utleniania powierzchni. Obok prac preparatywnych i zaawansowanych pomiarów elektroanalitycznych Autorka zastosowała skaningową mikroskopię elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS), mikroskopię sił atomowych (AFM), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) oraz dyfrakcję rentgenowską. Uzyskane przez Autorkę wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności i optymalizacji stopów palladu z rutenem w celu uzyskania funkcjonalnych materiałów elektrodowych dla ogni wodorowych czy niskotemperaturowych ogni paliwowych. W odczuciu recenzenta, doktorantka opanowała bardzo dobrze metodologię badań elektrochemicznych oraz wykazała się bardzo dobrą znajomością problematyki fizykochemii powierzchni i chemii materiałów. Praca doktorska Pani Hubkowskiej-Kosińskiej prezentuje znaczną ilość wyników poprzednio nieznanymi w literaturze naukowej. Ponadto Autorka dokonuje oceny krytycznej uzyskanych przez siebie wyników na tle osiągnięć innych zespołów. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam również wysoko. Jako

recenzent nie mam wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone starannie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się do wniosków.

Podjęte przez Panią mgr Katarzynę Hubkowską-Kosińską badania z pogranicza chemii materiałów, fizykochemii powierzchni oraz elektrochemii zmierzające do rozwinięcia metodologii wytwarzania stopów takich metali szlachetnych jak pallad i ruten, opisu ich właściwości fizykochemicznych oraz lepszego zrozumienia procesów sorpcji wodoru są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego jak i też ze względu na konieczność poszukiwania nowych rozwiązań w zakresie magazynowania energii. Praca doktorska Pani Hubkowskiej-Kosińskiej stanowi kontynuację wcześniejszych pionierskich badań prowadzonych przez zespół Pana prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego w zakresie projektowania, udoskonalania i lepszego zrozumienia działania elektrochemicznych źródeł energii.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag czy pytań odnośnie sposobu prezentacji czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) Podczas dyskusji stopów palladu z rutenem jako potencjalnych materiałów elektrodowych do kondensatorów elektrochemicznych może należałoby rozważyć możliwość zaprojektowania układów asymetrycznych, w których przeciwelektrodą byłby czysty ruten/tlenek rutenu lub nanostrukturalny węgiel. Czy układ złożony z elektrod typu Pd-Ru byłby „superkondensatorem” czy „akumulatorem wysokiej mocy”. Ostatnio dyskusja ogólna została podjęta w publikacji w czasopiśmie *Journal of Electrochemical Society*, 162 (2015) A5185.
- (2) Wspominając o możliwościach wykorzystania stopów Pd-Ru jako katalizatorów w etanolowych ogniwach paliwowych, może należałoby wspomnieć o rodzaju ogniwa i o ewentualnych warunkach jego pracy.
Co można powiedzieć o stabilności stopów Pd z Ru w trakcie wielokrotnych cykli absorpcji i desorpcji wodoru?

Pomimo moich powyższych uwag, które mają charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy doktorantki, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską

bardzo pozytywnie. Jednocześnie stwierdzam, że praca Pani mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Ponadto proponuję Komisji ds. Przewodu Doktorskiego i Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego rozważenie możliwości wyróżnienia pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Hubkowskiej-Kosińskiej. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam wysoką jakością merytoryczną pracy, a w szczególności tym, że rozprawa zawiera bardzo dobrze (tzn. zwięźle, krytycznie, ale z uwzględnieniem licznych i ważnych pozycji literaturowych) opracowaną część literaturową oraz istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie projektowania, wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji elektrod stopowych typu Pd-Ru w celu ewentualnego zastosowania w ogniwach wodorowych i niskotemperaturowych ogniwach paliwowych. Ponadto Autorka odwołuje się do współczesnych osiągnięć w dziedzinie chemii materiałów stopowych uzyskiwanych na bazie metali szlachetnych, prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym (np. dotyczące testowania składu powierzchniowego stopów). Istotnym osiągnięciem naukowym było też opracowanie i scharakteryzowanie stopu palladu z rutenem zdolnego do magazynowania wodoru w ilościach większych o 20% niż byłoby to możliwe z wykorzystaniem czystego palladu. Kończąc chciałbym też podkreślić znaczący dorobek publikacyjny Pani Hubkowskiej-Kosińskiej: 16 prac w czasopiśmie z Listy Filadelfijskiej oraz współautorstwo jednego patentu.



Paweł Kulesza