

Prof. dr hab. Maria Bektowska-Brzezinska  
Wydział Chemii  
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu  
mail: mbb@amu.edu.pl, tel. kom. 792715453

Poznań, 23.11.2017

Adres do korespondencji:  
60-194 Poznań, ul. L. Staffa 36

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Drażkiewicz  
pt. „Wpływ srebra i miedzi na elektrosorpcję wodoru w stopach z palladem”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Katarzyny Drażkiewicz została wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Jej tematyka jest związana z ważnym i jednocześnie aktualnym nurtem badań prowadzonych w zespole Promotora dotyczących optymalizacji materiałów stosowanych w elektrochemicznych źródłach energii, w tym stopów palladu z innymi metalami.

Biorąc pod uwagę komercyjne stosowanie stopów palladu ze srebrem lub z miedzią, między innymi jako membran w ogniwach paliwowych, interesujące było uzyskanie informacji o czynnikach decydujących o zachowaniu tego typu układów w stosunku do wodoru. Celem rozprawy mgr Katarzyny Drażkiewicz było wytworzenie stopów palladu ze srebrem (Pd-Ag) i palladu z miedzią (Pd-Cu) metodą elektrochemicznego osadzania oraz poznanie ich właściwości fizykochemicznych a także mechanizmu procesów elektrosorpcji i desorpcji wodoru. Formułując zadania szczegółowe Doktorantka zaplanowała otrzymanie cienkich warstw powłok (0,4µm do 0,8µm) wymienionych wyżej dwuskładnikowych stopów (Pd-Ag i Pd-Cu) osadzonych na nieabsorbującej wodoru elektrodzie złotej i określenie ich składu chemicznego, struktury powierzchni oraz struktury wewnętrznej. Ważnym zadaniem było zbadanie kinetyki elektrosorpcji i desorpcji wodoru jak również ilości absorbowanego wodoru w funkcji potencjału i składu elektrod stopowych o ograniczonej objętości (LVE), a także ustalenie wpływu tych procesów na stan powierzchni i struktury wewnętrznej stopów.

Rozprawa mgr Katarzyny Drażkiewicz przedstawiona jest na 176 stronach wraz z licznym spisem literatury cytowanej - 404 odnośniki do oryginalnej literatury. Formalnie rozprawa jest podzielona na klasyczne rozdziały: wstęp (2 strony), cele pracy (1 strona),

część literaturowa (47 stron), część eksperymentalna (30 stron), wyniki i ich dyskusja (72 strony), podsumowanie (4 strony), streszczenie (1 strona) i bibliografia (17 stron). Wszystkie rozdziały opracowane są w eleganckiej formie świadcząc o dużej wiedzy Doktorantki w zakresie omawianych zagadnień. Staranny jest też język i edycja rozprawy.

Po wstępie wprowadzającym w tematykę absorpcji wodoru w jedno- i wieloskładnikowych układach metalicznych oraz szczegółowym sformułowaniu celów pracy, w rozdziale pt. „Część literaturowa” Doktorantka w oparciu o cytowane publikacje omówiła powierzchniowe i objętościowe właściwości palladu w procesie sorpcji i desorpcji wodoru z fazy gazowej. Następnie uwzględniając najnowsze dane literaturowe, kolejno przedyskutowała elektrochemiczne właściwości palladu, srebra oraz miedzi w wodnych roztworach elektrolitów i to zarówno w zakresie potencjałów elektrosorpcji wodoru jak i elektROUTLENIA powierchni wymienionych metali. Zasygnalizowane zostały doniesienia o zmianie zdolności absorpcyjnej i aktywności katalitycznej stopów palladu z niektórymi metalami w porównaniu z czystym palladem, w tym stopów ze srebrem i/lub miedzią, otrzymywanych wcześniej głównie w procesie metalurgicznym. Jak wynikało z cytowanych publikacji, oba stopy tego typu charakteryzują się większą aktywnością katalityczną niż pallad w reakcji elektROUTLENIA alkoholi jedno- i wielowodorotlenowych przy jednocześnie mniejszej podatności na zatrucie powierchni przez CO. Doktorantka podkreśliła, że chociaż szereg prac dostępnych w literaturze poświęconych było badaniom sorpcji wodoru z fazy gazowej przez metalurgiczne stopy Pd z Ag i Pd z Cu, to praktycznie brak było informacji o przebiegu procesów elektrosorpcji i desorpcji wodoru w przypadku elektrochemicznie osadzanych powłok stopowych, Rozwiązaniem tych problemów zajęła się mgr Katarzyna Drażkiewicz (nazwisko panięskie Klimek) a uzyskane rezultaty zostały przedstawione i szczegółowo przeanalizowane w rozprawie doktorskiej oraz w trzech współautorskich publikacjach naukowych w czasopismach uwzględnionych w tzw. liście filadelfijskiej: Journal of Electroanalytical Chemistry (IF = 3,012), Solid State Ionics (IF = 2,354) i Przemysł Chemiczny (IF= 0,385).

W kolejnym rozdziale zatytułowanym „Część eksperymentalna” Doktorantka, opisała celowo dobrane nowoczesne techniki pomiarowe, wykorzystane w przeprowadzonych przez nią eksperymentach zmierzających do realizacji założonych celów pracy. W sposób skondensowany omówiła najważniejsze podstawy teoretyczne zastosowanych metod, dostarczających informacji o kinetyce procesu elektrosorpcji i utleniania wodoru oraz o powierzchniowych procesach utleniania/redukcji przed i po absorpcji wodoru na elektrodach o ograniczonej objętości (LVE), a mianowicie: woltamperometrii cyklicznej

(CV), chronoamperometrii (CA), wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem (RRDE), elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM). Przedstawiła również podstawy i możliwości technik służących do obrazowania morfologii powierzchni, a także do ustalenia składu i struktury powierzchni oraz obszaru wewnętrznego bimetalicznych powłok stopowych Pd-Ag i Pd-Cu otrzymywanych w wyniku elektrochemicznego współosadzania wymienionych metali, takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), absorpcyjna spektroskopia atomowa (AFM), spektroskopia elektronów Augera oraz dyfrakcja rentgenowska (XRD). Doktorantka opisała ponadto metodykę badań, podała zakres potencjałów osadzania cienkich warstw powłok stopowych (0,4  $\mu\text{m}$  do 0,8  $\mu\text{m}$ ) na elektrodzie złotej, skład zastosowanych kąpieli galwanicznych zawierających kationy Pd(II) i Ag(I) lub Cu(II), specyfikację aparatury zastosowanej w pomiarach oraz zastosowane odczynniki i roztwory.

Rozprawę doktorską mgr Katarzyna Drażkiewicz wyróżnia szeroko potraktowany program badawczy. Doktorantka otrzymała i przeprowadziła wnikliwą analizę wielu uzyskanych oryginalnych eksperymentalnych rezultatów dotyczących warunków osadzania powłok stopowych Pd-Ag i Pd-Cu na elektrodach o ograniczonej objętości (LVE) wraz z charakterystyką ich składu, struktury i morfologii powierzchni, jak również charakterystyką elektrosorpcji i utleniania wodoru w warunkach cyklicznej chronowoltamperometrii i chronoamperometrii. Najważniejsze, dobrze udokumentowane wyniki przeprowadzonych badań, ich dyskusja oraz wartościowe ustalenia i wnioski dotyczące badanych układów zostały przedstawione w kolejnych rozdziałach rozprawy pt. „Wyniki i ich dyskusja” oraz „Podsumowanie. Na podkreślenie zasługuje staranna ilustracja omawianych wyników czytelnymi, wzorowo opracowanymi wykresami i zdjęciami powierzchni stopów.

Do wartościowych osiągnięć mgr Katarzyna Drażkiewicz zaprezentowanych w rozprawie zaliczam:

- Ustalenie warunków otrzymywania elektrod o ograniczonej objętości (LVE), w których cienkie warstwy powłok stopów Pd-Ag i Pd-Cu o różnym lecz powtarzalnym składzie szczelnie pokrywają podłoże ze złota.
- Przedstawienie korelacji między parametrami osadzania stopów Pd-Ag i Pd-Cu na elektrodach o ograniczonej objętości (LVE) a ich właściwościami fizykochemicznymi, w tym właściwościami elektrochemicznymi w wodnych roztworach elektrolitów.

- Poznanie wpływu potencjału, składu i struktury elektrod stopowych Pd-Ag i Pd-Cu o ograniczonej objętości, otrzymywanych przy zastosowaniu różnych warunków elektroosadzania, na ilość absorbowanego wodoru i kinetykę procesu elektrosorpcji. Stanowi to podstawę ich celowego projektowania, odpowiednio do potencjalnych zastosowań.
- Uzyskanie informacji, o homogenicznym charakterze powierzchni i wnętrza stopu Pd-Cu, a w przypadku stopów Pd-Ag stwierdzenie zjawiska segregacji powierzchniowej oraz współistnienia w głębi stopu fazy o maksymalnej (w danych warunkach) zawartości palladu oraz fazy z nadmiarem srebra.
- Określenie wpływu wielokrotnych cykli absorpcji i desorpcji wodoru na morfologię i skład powierzchni badanych stopów.
- Przeprowadzenie prób wyznaczenia współczynnika dyfuzji wodoru w stopach Pd-Ag i Pd-Cu o różnym składzie przy wykorzystaniu metody chronoamperometrycznej.
- Wykazanie, że proces przejścia fazowego  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  [między stałym roztworem wodoru w stopie (faza  $\alpha$ ) a niestechiometrycznym wodorkiem palladu (faza  $\beta$ )] w elektrodach o ograniczonej objętości (LVE) z powłokami stopowymi Pd-Ag, o większej niż pallad stałej sieciowej, ma miejsce przy wyższych wartościach potencjału niż w przypadku czystego palladu. Natomiast sytuacja odwrotna występuje dla stopów Pd-Cu o mniejszej stałej sieciowej niż pallad. Uzyskane dane eksperymentalne dały podstawę do stwierdzenia, że szybkość procesu absorpcji-desorpcji wodoru w obu typach badanych cienkowarstwowych stopów w warunkach współistnienia fazy  $\alpha$  i  $\beta$  jest kontrolowana przez kinetykę przejścia fazowego,  $\alpha \Leftrightarrow \beta$ .
- Ustalenie i dyskusja w przybliżeniu liniowego wzrostu wartości potencjału przejścia fazowego wodoru  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  w miarę spadku objętościowej zawartości Pd (od 100% do około 80%) w stopach Pd-Ag i liniowego zmniejszania się wartości tego potencjału w przypadku stopów Pd-Cu. Rezultat ten zwraca uwagę na możliwość szacowania objętościowego składu badanych stopów na podstawie pomiaru potencjału przejścia fazowego  $\alpha \Leftrightarrow \beta$  w układach elektrochemicznych.

Zauważone drobne usterki natury edytorskiej wymieniam poniżej:

- W nagłówku nad tekstem stron należących do rozdziału 5 (str 83 do str 152) można by oczekiwać napisu „Wyniki i dyskusja” zamiast napisu „Część eksperymentalna”.
- Kolejność odnośników literaturowych na stronach 8 do 24 jest w pewnym stopniu zaburzona przez wprowadzenie pozycji 165 do 169, 174 i 197.

- Odnoszenie wartości potencjałów elektrod w stosunku do różnych elektrod referencyjnych w rozdziale 3 nie ułatwia czytelnikowi porównania ich charakterystyki elektrochemicznej.
- Niezręczne jest sformułowanie na str 31 , wiersz 4 i 5 od góry, mówiące że " *proces absorpcji..... tylko w niewielkim stopniu pokrywa się z prądami tego ostatniego procesu*".
- Wyrażenie „szybkość polaryzacji elektrody badanej” stosowane w rozprawie jest w literaturze dotyczącej cyklicznej woltamperometrii coraz częściej zastępowane przez wyrażenie „szybkość zmiany potencjału elektrody badanej”.
- Podpisy pod szeregiem rysunków w rozdziale 5 nie zawierają, a powinny zawierać warunki w jakich przeprowadzane było elektroosadzanie badanych stopów (wartości potencjału i składy roztworów) oraz odpowiednie dane dotyczące warunków sorpcji i desorpcji wodoru.

Zaznaczam, że wymienione uwagi nie podważają wyrażonej już powyżej pozytywnej oceny edycji rozprawy.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa mgr Katarzyna Drażkiewicz zawiera szereg dobrze udokumentowanych oryginalnych nowości naukowych i wnosi istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej warunków elektroosadzania cienkowarstwowych stopów palladu ze srebrem i palladu z miedzią, ich fizykochemicznych właściwości oraz kinetyki procesów elektrochemicznej sorpcji i elektrotleniania wodoru. W tej tematyce brak było wcześniej tak systematycznych badań jak przedstawione i przedyskutowane przez Doktorantkę w recenzowanej rozprawie. Treść rozprawy mgr Katarzyny Drażkiewicz świadczy zarówno o dobrej znajomości literatury przedmiotu jak i technik pomiarowych a jednocześnie o umiejętnym wykorzystaniu tej wiedzy w planowaniu i prowadzeniu badań eksperymentalnych oraz w analizie otrzymanych rezultatów.

Uwzględniając przedstawione powyżej argumenty stwierdzam, że rozprawa mgr Katarzyna Drażkiewicz spełnia wszystkie wymagania wymienione w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595) i zatem wnoszę o dopuszczenie mgr Katarzyny Drażkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

