

Warszawa, 20 stycznia, 2018

Prof. dr hab. Mikołaj Donten
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii,

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Drązkiewicz pod tytułem:
Wpływ srebra i miedzi na elektrosorpcję wodoru w stopach z palladem.**

Przedstawiona do recenzji praca mgr Katarzyny Drązkiewicz to manuskrypt opisujący wieloletnie badania nad zjawiskiem absorpcji wodoru w szczególnie chłonnych stopach palladowych z mało badanymi dotychczas dodatkami - miedzią i srebrem. Rozprawa liczy ponad 150 stron maszynopisu, zawierających 86 rysunków i 9 tabel, jest zakończona podsumowaniem i streszczeniem. Kolejne 17 stron to spis wykorzystanych w pracy publikacji, podręczników i materiałów źródłowych, zawierający 404 pozycje. Recenzowana praca doktorska powstała w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii pod kierunkiem profesora doktora habilitowanego Andrzeja Czerwińskiego.

Zamieszczone na początku pracy rozdziały „Wstęp” i „Cele pracy” sygnalizują zakres zagadnień poruszanych w przedstawionej dysertacji. W następującej po tych dwóch krótkich rozdziałach części literaturowej znaleźć można przegląd piśmiennictwa naukowego związanego z zagadnieniami opisanymi w części eksperymentalnej. Po wprowadzeniu dotyczącym zjawiska absorpcji wodoru w palladzie określonym jako „układ modelowy” Autorka przedstawiła wybrane właściwości elektrochemiczne trzech metali wchodzących w skład badanych stopów: składnika podstawowego – palladu oraz dodatków to jest srebra i miedzi. W rozdziale 3. znalazły się charakterystyki metalicznych elektrod palladowych, miedzianych i srebrnych, jednak brakuje w nim choćby podstawowych informacji dotyczących oddziaływań wodoru z miedzią i srebrem. Co prawda literatura dotycząca tego tematu jest niezbyt obszerna, ale warto pamiętać o pracach Conway’a i Bockrisa z 60. i 70. lat XX w. oraz publikowanych w ostatnich latach teoretycznych symulacji dotyczących tworzenia nietypowych wodorków. Wydaje mi się, że mogłyby one ułatwić interpretacje niektórych zjawisk związanych z adsorpcją i absorpcją wodoru w badanych układach.

Przedstawione w rozdziale 3.3. informacje dotyczące stopów palladu ze srebrem i miedzią zarysowują zagadnienia związane z otrzymywaniem, strukturą i właściwościami binarnych układów Pd-Ag i Pd-Cu. Wydaje mi się, że Autorka w przypadku omawiania struktur stopów wprowadziła pewien nieporządek niedostatecznie rozróżniając przypadki, w których odnosi się do struktury czystych stopów (nienasyconych wodorem) i stopów zawierających wodór. Z tego powodu można odnieść mylne wrażenie, że niezwykle prosty układ roztworu stałego, typowy dla mieszaniny Pd i Ag, może zawierać fazy α i β , które występują dopiero po nasyceniu stopu Pd-Ag wodorem. Jest to tym bardziej mylące, że w przypadku stopu Pd-Cu już sam podstawowy materiał nienasycony jeszcze wodorem zawiera dwie fazy wyraźnie różniące się strukturą, oznaczane przez metalurgów także jako α i β (są one widoczne na diagramie *a*) rys.31). Podsumowując część literaturową mogę stwierdzić, że zawiera ona wystarczający przegląd ogólnej wiedzy związanej z tematem dysertacji. Jednakże odniesienie się do większej liczby prac dotyczących wpływu zmian struktur krystalograficznych oraz zmian struktur elektronowych metali spowodowanych tworzeniem badanych stopów pomogłoby w interpretacji oraz dyskusji wyników przedstawionych w kolejnych rozdziałach przedstawionej pracy.

Początek części eksperymentalnej stanowi dosyć obszerny fragment (strony od 53 do 76) poświęcony opisowi technik pomiarowych wykorzystanych podczas syntezy i badania właściwości wytwarzanych warstw. Moim zdaniem ta część jest najmniej istotna dla wartości całości dzieła i mogłaby być nawet całkowicie pominięta. Chciałbym od razu zaznaczyć, że moja uwaga nie jest poważnym zarzutem skierowanym w stronę tej konkretnej pracy doktorskiej, ale ma charakter ogólny, gdyż dotyczy trendu pisania większości prac doktorskich w bliskich mi naukowo specjalnościach. Wydaje mi się, że przedstawianie szczegółowych schematów kolumn mikroskopów elektronowych jest zbędne chociażby dlatego, że każdy producent mikroskopów elektronowych stosuje różne systemy korekcji i ogniskowania wiązki elektronowej. Umieszczanie w pracy drobiazgowych opisów technik pomiarowych jest uzasadnione jedynie w przypadku, gdy są one mało rozpowszechnione lub wymagają szczególnego zdefiniowania ze względu na specyficzne warunki zastosowania. Moim zdaniem korzystniejsze z praktycznego punktu widzenia i naukowego poziomu pracy byłoby dokładniejsze omówienie technik galwanicznego wytwarzania powłok stopowych.

Cześć opisująca wyniki (rozdział 5) w pierwszym podrozdziale (5.1) zawiera systematyczny opis właściwości elektroosadzanych warstw stopowych ze szczególnym uwzględnieniem morfologii powierzchni i jednorodności składu. Interpretacja zjawiska

powierzchniowego wzbogacenia zewnętrznej warstwy stopu Pd-Ag atomami srebra może być jednym z możliwych wytłumaczeń tego efektu. Ale Autorka nie przeanalizowała wpływu mogącego występować podczas współosadzania stopów zjawiska podpotencjalowego osadzania (UPD) aktywniejszego składnika. Efekt taki bez wątpienia występuje w układzie Pd-Cu. Czy w tym stopie (Pd-Cu) obserwowano podobny efekt różnicowania składu stopu na jego powierzchni i w głębi warstwy? W interpretacji wyników przedstawionych na rys. 61. warto byłoby określić głębokość trawienia badanego materiału jonami argonu (grubość usuniętej z powierzchni warstwy). Czy takie szacunki były robione?

Podrozdział 5.2 poświęcony zbadaniu i określeniu zjawisk zachodzących na elektrodach wykonanych ze stopów palladu dobrze ilustruje procesy utleniania i redukcji charakteryzowanego materiału. Interpretacja przedstawionych w tym rozdziale wyników jest poprawna, a opisane eksperymenty właściwie przeprowadzone. Ciekawym i chyba niedostatecznie omówionym efektem jest brak osobnego sygnału redukcji związków miedzi wygenerowanych w pobliżu elektrody (i prawdopodobnie na elektrodzie) w cyklu utleniania stopu Pd-Cu. Pojedynczy sygnał redukcji, jak się wydaje wspólny dla palladu i miedzi, nietypowo położony przy potencjale mniej ujemnym niż utlenianie metalicznej miedzi może być traktowany jako dowód oddziaływań Cu i Pd w stopie, które w najbardziej jaskrawej formie przejawia się jako zjawisko podpotencjalowego osadzaniem miedzi. Wydaje się, że niewyodrębniony sygnał redukcji utlenionych form Cu jest silniejszym dowodem na tworzenie jednorodnego stopu niż przesunięcie redukcji tlenków palladu w kierunku ujemnych potencjałów. Przeprowadzone eksperymenty z użyciem wirującej elektrody dyskowej z pierścieniem oraz mikrowagi kwarcowej bardzo dobrze uzupełniają badania przeprowadzone z wykorzystaniem chronowoltamperometrii cyklicznej na stacjonarnych elektrodach. Niezręcznością w prezentacji wyników jest stosowanie różnych zakresów potencjałowych na przedstawionych w tej części rysunkach. W kilku przypadkach jak na przykład rys. 63. nie wiadomo dlaczego w części a i b zdecydowano się na różne zakresy potencjałowe. To trochę utrudnia ocenę i interpretację wyników.

Najważniejszy w pracy rozdział 5.3 bezpośrednio nawiązuje do tytułu pracy i dotyczy zjawisk związanych z absorpcją i uwalnianiem wodoru obserwowanych w stopach palladu ze srebrem i miedzią. Opisane w tym rozdziale eksperymenty zostały dobrze zaplanowane, a przedstawione wnioski są logiczne. Wnoszą one dodatkową wiedzę do poznania zjawiska absorpcji wodoru w metalach, chociaż niestety nie doprowadziły do stworzenia materiału lepszego od czystego palladu. Dyskusja dotycząca powodu zmniejszenia szybkości dyfuzji wodoru jest przekonująca, ale jak sama Autorka zauważyła, dla stopu ekspansywnego czyli

Pd-Ag można oczekiwać przeciwnego efektu czyli zwiększenia współczynnika dyfuzji wodoru wewnątrz metalu. Niewielkim mankamentem tego rozdziału są nieliczne skrótowe, żargonowe określenia takie jak „prąd desorpcji wodoru” (str. 148) zamiast np. „prąd utlenienia uwalnianego wodoru” lub „przejście fazowe $\alpha \rightarrow \beta$ ” (str. 156), które w potocznym znaczeniu jest nieco inaczej rozumiane i nie wiąże się ze zmianą składu.

Z edytorskiego punktu widzenia praca jest poprawna, rzadko zdarzają się puste fragmenty stron spowodowane „spontanicznym” przeniesieniem grafiki. W kilku przypadkach można znaleźć „literówki” zazwyczaj nieznaczące. Najpoważniejszą ze znalezionych przeze mnie była zamiana w podpisie rysunku 68 cyfry 0 na 8 w liczbie określającej wartość potencjału elektrody pierścieniowej.

Podsumowując, stwierdzam, że doktorantka osiągnęła założone cele dotyczące zbadania wpływu miedzi i srebra na elektrosorpcję wodoru w wybranych stopach. Zgromadzone w pracy wyniki niewątpliwie wzbogaciły wiedzę elektrochemików dotyczącą powstawania i właściwości wodorków metali przejściowych. Przedstawiona do recenzji rozprawa w moim przekonaniu spełnia wymogi „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr Katarzyny Drażkiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

