



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

8 marca 2019 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR URSZULI KOSS

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Urszuli Koss zatytułowana „Wpływ temperatury na elektrosorpcję wodoru w stopach palladu z rodem” została wykonana w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem Pana prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego jako promotora. Praca ta była częściowo realizowana w ramach badań statutowych (BST i DSM) oraz projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki.

Tematyka rozprawy obejmuje opracowanie lub udoskonalenie metodologii elektrochemicznego osadzania palladu (Pd) i stopów palladu z rodem (Pd-Rh), opis ich morfologii, składu elementarnego i powierzchniowych właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych, a także badania procesów elektrochemicznej sorpcji wodoru i towarzyszących im zmian strukturalnych, w tym elektROUTLENIANIA powierzchni stopów oraz wpływu składu stopu i temperatury na parametry elektrosorpcji wodoru i tworzenie się wodorkowej fazy powierzchniowej. Autorka zwróciła też uwagę na opis termochemiczny tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej oraz wyznaczyła takie parametry jak: entalpię swobodną Gibbsa, entropię i entalpię. Pani mgr Urszula Koss opisuje właściwości stopów palladu z rodem o różnym składzie ze względu na ich obiecujące zdolności do absorpcji wodoru oraz ograniczone dane literaturowe dotyczące morfologii, ilości absorbowanego wodoru, możliwych przejść fazowych i właściwości elektrochemicznych tych układów. Przedmiotem zainteresowań Autorki była zdolność materiałów stopowych do absorpcji wodoru w kontekście potencjalnych zastosowań w kondensatorach elektrochemicznych czyli układów potencjalnie wysokiej mocy zdolnych do odwracalnego magazynowania energii.

Podjęta w pracy problematyka jest z pewnością zgodna ze współczesnymi trendami w elektrochemii materiałów, fizykochemii powierzchni i poszukiwania alternatywnych układów zdolnych do konwersji i akumulacji energii. Za cenne uważam też systematyczne badania i działania Autorki zmierzające do opracowania metodologii elektrochemicznego współosadzania stopów Pd-Rh o różnych składach i strukturze oraz dyskusji mechanizmów

sorpcji i desorpcji wodoru w tych układach. Zaproponowane badania wydają się być bardzo ważne zarówno z punktu widzenia praktycznego jak i poznawczego i mogą przyczynić się do dalszego rozwoju chemii materiałów elektrodowych o potencjalnym znaczeniu dla technologii kondensatorów ładunku i ogniów wodorkowych.

Praca doktorska Pani Urszuli Koss składa się ze *Wstępu*, opisu *Celów pracy*, *Części teoretycznej* oraz *Części eksperymentalnej* opisującej materiały i odczynniki stosowane podczas realizacji badań, procedury pomiarowe i syntetyczne, stosowaną aparaturę pomiarową i opis metodologii badań. W kolejnej części rozprawy są przedstawione, opisane i przedyskutowane wyniki badań własnych dotyczących elektroosadzania palladu i stopów palladu z rodem oraz ich zdolności do elektrosorpcji wodoru z roztworów kwasowych w zależności od przyłożonego potencjału, składu stopu i temperatury. Praca obejmuje 154 strony, w tym szereg rysunków, schematów i tabel oraz 137 odnośników literaturowych.

Na początku Autorka dość starannie i przejrzyście wprowadza czytelnika w problematykę magazynowania i wykorzystywania wodoru jako potencjalnego nośnika energii, a także elektrochemicznego otrzymywania i badania właściwości palladu i jego stopów. Część literaturowa obejmuje również dyskusję właściwości fizykochemicznych wodorków metali, możliwości wykorzystania energii zmagazynowanej w wodorkach, palladu z uwzględnieniem sorpcji elektrochemicznej, absorpcji i desorpcji wodoru, właściwości fizykochemicznych rodu, układu pallad-rod-wodór oraz elektrochemicznych kondensatorów ładunku. W odczuciu recenzenta ta dość obszerna część pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w wyżej wymienionych dziedzinach. *Część eksperymentalna* obejmująca *Wyniki i ich interpretację* opisuje wyniki badań własnych dotyczących otrzymywania stopów palladu z rodem, ich właściwości fizykochemicznych, w tym elektrochemicznych z uwzględnieniem sorpcji wodoru w różnych warunkach i temperaturach, analizy kinetycznej i termodynamicznej 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 mgr Urszula Koss zwraca również uwagę na wybór odpowiednich metod szacowania składu powierzchniowego stopów, a także na zwiększenie ich odporności na roztwarzanie, stosuje woltamperometrię cykliczną i chronokulometrię.

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 rodem w kontekście możliwości absorbowania wodoru w ilościach większych niż byłoby to możliwe w czystym palladzie. Dyskusja właściwości elektrochemicznych zaproponowanych materiałów została poparta charakterystyką fizykochemiczną, w tym badaniami analitycznymi, rentgenowską analizą strukturalną, mikroskopią elektronową, rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS) oraz spektroskopią elektronów Augera (AES). Z pracy jednoznacznie wynika, że niektóre opisane materiały stopowe mogą mieć istotne znaczenie praktyczne do bardziej efektywnego magazynowania wodoru. W ramach dyskusji wyników badań, Doktorantka wskazuje na możliwość poprawy właściwości sorpcyjnych palladu poprzez odpowiednie domieszkowanie rodem (stop Pd-Rh). 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, pojawia się także wątek tematyczny obejmujący możliwość zastosowania stopów Pd-Rh o zawartości palladu na poziomie 88-95% czyli o maksymalnej pojemności absorpcyjnej wodoru jako materiału elektrodowego do układów typu superkondensatorów ładunku. Ponadto Pani Urszula Koss zamieszcza blisko 140 odnośników literaturowych, które - w odczuciu recenzenta - poprawnie cytuje w tekście rozprawy. Autorka dokonuje również zestawienia swoich dotychczasowych osiągnięć naukowych i załącza spis publikacji, wystąpień konferencyjnych oraz określa swój udział w projektach badawczych. Rozprawa zawiera także streszczenie w języku polskim i abstrakt w języku angielskim.

Przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska odwołuje się do licznych (siedmiu) prac Pani Urszuli Koss (jako współautora) opublikowanych w czasopismach indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports* (czyli z tzw. *Listy Filadelfijskiej*). Większość prac ma charakter opracowań wieloautorskich, w których jednak Pani mgr Koss wydaje się mieć istotny wkład wykonawczy lub koncepcyjny (w czterech pracach jest pierwszym autorem). Zatem Jej praca doktorska jest oparta na wynikach badań własnych opublikowanych w różnych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, w tym w tak znanych czasopismach jak *Electrochimica Acta* (Elsevier), *Journal of Solid State Electrochemistry* (Springer) czy *Journal of Electroanalytical Chemistry* (Elsevier).

Przechodząc do oceny układu i techniki pisania pracy, należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana bardzo starannie, Pani Urszula Koss poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu dla nauki i technologii układów o potencjalnym znaczeniu do magazynowania wodoru (energetyka wodorowa) oraz energii (w kondensatorach elektrochemicznych). Następnie Pani mgr Koss podejmuje dyskusję uzyskanych wyników i dokonuje starannego opisu warunków eksperymentalnych (sposobu przygotowania i charakteryzowania materiałów elektrodowych) w celu uzyskania pożądanych właściwości elektrochemicznych. Zaproponowane materiały, warstwy, nanostruktury były poparte charakterystyką fizykochemiczną, w tym elektrochemiczną, strukturalną, spektroskopową i mikroskopową. W tym kontekście, trafny dobór wielu diagnostycznych technik pomiarowych takich jak woltamperometria cykliczna, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia fotoelektronów typu XPS, skaningowa mikroskopia elektronowa, analiza elementarna świadczy o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu pracy przez Doktorantkę.

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 rodem w postaci cienkich powłok na podłożu przewodzącym. Na przykładzie wybranych stopów Pd-Rh, Pani mgr Urszula Koss dokonuje systematycznych badań sorpcji wodoru oraz stwierdza, że możliwe zaabsorbowanie kilkunastu procent więcej wodoru w porównaniu do czystego palladu. Obok prac preparatywnych i zaawansowanych pomiarów elektroanalitycznych Autorka zastosowała skaningową mikroskopię elektronową (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDS), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) i Augera (AES) oraz dyfrakcję rentgenowską. Uzyskane przez Doktorantkę wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności i optymalizacji stopów palladu z rodem w celu uzyskania funkcjonalnych materiałów elektrodowych dla ogniw wodorowych, w tym typu superkondensatorów ładunku czy magazynowania wodoru w ogólności. 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 mgr Urszuli Koss prezentuje znaczną ilość wyników poprzednio nieznanymi w literaturze naukowej. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy oceniam również pozytywnie.

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

- (1) Nie negując ogólnej poprawności klasyfikacji kondensatorów elektrochemicznych oraz opisu uzyskanych wyników, może należałoby silniej podkreślić podczas opisu kondensatorów pseudopojemnościowych (strony 39-40, 139-145), że kryterium ich definiowania oparte na zachodzeniu procesów redoks (faradajowskich) uważa się obecnie za niewystarczające. Konieczne jest rozróżnienie procesów pseudopojemnościowych od tych procesów redoks, które zachodzą w bateriach, w tym bateriach wysokiej mocy. Często podkreśla się, że reakcje redoks efektywnie kontrolowane dyfuzją i związane z tym transport i akumulacja ładunku (zależności prądowo-napięciowe mają charakter „pików” raczej niż kształt „prostokątów”), nie są równoważne procesom ładowania i rozładowania warstwy podwójnej w kondensatorze historycznie zdefiniowanym przez Briana Conwaya i opisanym w książce „*Handbook on Electrochemical Capacitors*”. W przypadku układów zachowujących się analogicznie do baterii konieczne jest używanie innych jednostek, np. C/g czy mAh/g raczej niż F/g. Część tych problemów została omówiona w pracy T. Brousse et al., *To Be or Not To Be Pseudocapacitive?* w *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (5) A5185-A5189, 2015.
- (2) Jaki materiał elektrodowy mógłby stanowić efektywną przeciw-elektrodę dla elektrody uzyskanej na bazie stopów palladu z rodem?
- (3) Oczekiwałbym szerszego porównania uzyskanych przez siebie wyników dotyczących elektrosorpcji wodoru w stopach Pd-Rh z analogicznymi parametrami dla innych materiałów stopowych palladu.

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Doktorantki, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską pozytywnie. W tym kontekście chciałbym zwrócić uwagę na wysoką jakość merytoryczną i nowatorski charakter pracy, a w szczególności na to, że rozprawa zawiera dość precyzyjnie

(z uwzględnieniem licznych i ważnych pozycji literaturowych) opracowaną część literaturową i istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji właściwości stopowych układów pallad-rod-wodór. Ponadto Pani Urszula Koss prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym dla technologii superkondensatorów. Dlatego stwierdzam, że praca Pani mgr Urszuli Koss w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauki chemiczne, w dyscyplinie chemia. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.



Prof. dr hab. Paweł Kulesza