

Prof. dr hab. Maria Bełtowska-Brzezinska
Wydział Chemii UAM
ul Umultowska 89b , 61-614 Poznań

Poznań, 18.01. 2019

adres do korespondencji:
ul. L. Staffa 36; 60-194 Poznań
mail: mbb@amu.edu.pl
komórka: 792 715 453

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr Urszuli Koss

pt. „Wpływ temperatury na elektrosorpcję wodoru w stopach palladu z rodem”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Urszuli Koss pt. „Wpływ temperatury na elektrosorpcję wodoru w stopach palladu z rodem”, wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego jako promotora, poświęcona jest kompleksowym badaniom procesów elektrosorpcji i desorpcji wodoru na elektrodach o ograniczonej objętości (LVE - limited volume electrodes), utworzonych przez potencjostatyczne osadzenie warstw stopów palladu z rodem względnie czystego palladu o grubości około 1µm na nieabsorbującym wodoru podłożu ze złota.

Celem pracy doktorskiej mgr Urszuli Koss, wykonanej w ramach kontynuacji tematyki rozwijanej od szeregu lat w zespole kierowanym przez prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego, dotyczącej właściwości materiałów dla elektrochemicznych źródeł energii i superkondensatorów, było określenie wpływu temperatury, potencjału elektrod oraz ich składu, struktury i morfologii powierzchni na pojemność absorpcyjną oraz na kinetykę procesów absorpcji/desorpcji wodoru a także na charakterystykę termodynamiczną tworzenia i rozkładu fazy wodorkowej w warstwach palladu i jego stopach z rodem. Eksperymenty poświęcone wymienionym problemom poprzedzone zostały opracowaniem warunków potencjostatycznego elektroosadzania stopów o znacznie większym zakresie objętościowej zawartości rodu niż wcześniej opisano w literaturze.

Wynikiem badań przeprowadzonych przez Doktorantkę jest otrzymanie obszernego i wartościowego materiału eksperymentalnego, który wraz z jego szczegółową analizą został opisany w pracy doktorskiej na 154 stronach wraz z 62 rysunkami i 8 tabelami

oraz w siedmiu oryginalnych współautorskich publikacjach naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej (J. Solid State Electrochem. - dwie, Materials – dwie i po jednej w Electrochim. Acta, J. Electroanal. Chem., Przemysł Chemiczny).

W skład pracy doktorskiej wchodzi kolejno następujące rozdziały: Wstęp, Cele pracy, Część teoretyczna, Część eksperymentalna, Wyniki i ich interpretacja, Podsumowanie oraz Bibliografia. Załączone jest streszczenie pracy w języku polskim i w języku angielskim a także wykaz publikacji Doktorantki.

We wstępie została podkreślona powszechna konieczność zastosowania ekologicznych nośników energii, w tym wodoru, z uwzględnieniem problemu jego bezpiecznego magazynowania w metalach i stopach absorbujących wodór i/lub wiążących go w postaci wodorków.

Na podstawie zebranych pozycji literaturowych (sumarycznie 137 pozycji) w rozdziale pt. „Część teoretyczna” mgr Urszula Koss w sposób skondensowany przedstawiła podstawowe informacje dotyczące chemicznych i fizycznych właściwości palladu, rodu i stopów palladu z rodem a także mechanizmu absorpcji wodoru w palladzie. Omówione zostały ponadto typy wodorków, w tym wodorki metali przejściowych i w układach międzymetalicznych oraz podstawy działania ogniw wodorkowych i elektrochemicznych kondensatorów. Dane literaturowe zostały następnie umiejętnie wykorzystane przez Doktorantkę w dyskusji wyników badań własnych.

Bezsporną wartością pracy doktorskiej mgr Urszuli Koss jest zastosowanie szerokiego wachlarza nowoczesnych technik pomiarowych w eksperymentach służących realizacji założonych celów. Obok chronowoltamperometrii cyklicznej (CV) i chronoamperometrii (CA), dostarczających informacji o właściwościach elektrochemicznych otrzymywanych warstw Pd i Pd-Rh na elektrodach o ograniczonej objętości, Doktorantka wykazała się dobrą znajomością technik służących ustaleniu ilościowego składu i struktury powierzchni oraz fazy objętościowej wymienionych elektrod, a w tym: dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów (XPS), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) w połączeniu z analizą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), spektroskopii elektronów Augera (AES) oraz emisyjnej spektroskopii atomowej (w pracy oznaczona skrótem ASE). W rozdziale pt. „Część eksperymentalna” zostały przedstawione podstawy interpretacji danych uzyskiwanych przez Doktorantkę przy zastosowaniu wyżej wymienionych technik. Podane zostały także informacje odnośnie układu pomiarowego, aparatury i materiałów oraz procedur zastosowanych w badaniach przeprowadzanych w układzie elektrochemicznym.

Opis i analiza wyników otrzymanych w przeprowadzonych badaniach wraz z ich wnikliwą dyskusją zaprezentowane zostały w rozdziale pt „Wyniki i ich interpretacja”. Pierwszy podrozdział dotyczy istotnego osiągnięcia mgr Urszuli Koss jakim jest dokonanie optymalizacji metodyki potencjostatycznego osadzania cienkich (1 μm) warstw palladu i stopów palladu z rodem o różnym zdefiniowanym objętościowym stosunku atomowym tych metali na podłożu ze złota. W szeregu eksperymentów, odpowiednio dobierając wartość potencjału osadzania palladu i rodu z kwaśnych roztworów ich soli o różnych stężeniach, Doktorantka otrzymała liczne stopy zawierające od 2,7%at. do 39,9%at. rodu (odpowiednio od 97,3%at. Pd do 60,1%at. Pd), które charakteryzowały się zróżnicowaną zdolnością do absorpcji wodoru w zastosowanych warunkach eksperymentalnych. Ograniczenie górnej granicy zawartości Rh wynikało z ustaleń we wcześniejszych pracach, że wodoru nie absorbują stopy o objętościowej zawartości Pd poniżej 60%at.

Ważnym rezultatem badań jest ustalenie liniowego wzrostu procentowej zawartości rodu (spadku zawartości palladu) w głębi stopu wraz z obniżaniem potencjału jego osadzania, przy współczynniku korelacji zależnym od stosunku stężenia soli palladu i rodu w roztworze elektrolitu zastosowanym w tym procesie. Wynik ten ułatwił znacznie dokonywanie wyboru składu odpowiedniej kąpieli elektrolitycznej i odpowiedniego potencjału elektrody jako podstawy dla osadzania warstw stopów o zadanym składzie.

Zamieszczone w pracy doktorskiej zestawienie (rys. 23) ilustruje objętościową zawartość palladu w piętnastu stopach Pd-Rh poddanych szczegółowym badaniom fizykochemicznym, w tym badaniom elektrochemicznym.

Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej (XRD) Doktorantka wykazała, że w warunkach przeprowadzanego przez nią potencjostatycznego współosadzania palladu z rodem (z kwaśnych roztworów chlorków tych metali) otrzymywane są warstwy stopów substytucyjnych o wysokim stopniu jednorodności, w których atomy Pd są podstawione przez atomy Rh w położeniach węzłowych sieci krystalicznej fcc (face centred cubic) charakteryzującej się mniejszą wartością stałej sieciowej w porównaniu z czystym palladem. Tym niemniej na przykładzie wybranego stopu (95,5%at. Pd + 4,5%at. Rh) potwierdzone zostały wcześniejsze doniesienia literaturowe o występowaniu pewnego nadmiaru palladu na powierzchni osadzonych warstw w stosunku do głębi stopów zawierających powyżej 70%at. tego metalu.

Istotnym rezultatem badań wykonanych metodą XRD jest przedstawienie wniosku o strukturalnej odwracalności stopów Pd-Rh w procesach absorpcji-desorpcji wodoru. Wniosek ten poparty został obserwacją wzrostu stałej sieciowej komórki elementarnej wybranego

stopu (8%at. Rh) poddanego działaniu atmosfery wodoru i powrotu tego parametru do początkowej wartości po wymianie wodoru na hel.

Niewątpliwym osiągnięciem mgr Urszuli Koss w kolejnej obszernej części pracy doktorskiej jest przeprowadzenie i przedstawienie dobrze udokumentowanej jakościowej i ilościowej analizy przebiegu procesów elektrosorpcji i desorpcji wodoru w warstwach palladu i stopów palladu z rodem o różnej zawartości Rh, dokonane w szerokim zakresie potencjałów badanych elektrod o ograniczonej objętości przy uwzględnieniu wpływu zmiany temperatury układu. Analiza danych eksperymentalnych otrzymanych metodami chronowoltamperometrii cyklicznej i chronoamperometrii dotyczyła warstw stopowych bezpośrednio po ich potencjostatycznym osadzeniu i po przeprowadzeniu elektrosorpcji/desorpcji wodoru. Cennym wynikiem jest między innymi prześledzenie i zilustrowanie zmian morfologii powierzchni badanych w takich warunkach warstw Pd i wybranych stopów Pd-Rh o różnym składzie objętościowym.

Do najważniejszych wyników i ustaleń dokonanych na podstawie danych eksperymentalnych omówionych w tej części pracy doktorskiej zaliczam:

1. Określenie izoterm elektrosorpcji/desorpcji wodoru w warstwach Pd i stopów Pd-Rh o różnym składzie objętościowym, zaprezentowanych w postaci zależności ilości elektrosorbowanego wodoru (wyrażonej przez stosunek atomowy H/M) od potencjału badanych elektrod, przy różnych wartościach temperatury z zakresu od 283K do 328 K.

2. Wykazanie, że warstwy stopów Pd-Rh zawierające do 12%at. rodu na elektrodach o ograniczonej objętości charakteryzują się większą pojemnością absorpcyjną w stosunku do wodoru niż warstwa czystego palladu. W przypadku stopów o objętościowej zawartości 7,4%at. Rh (92,6%at. Pd) przy $T = 298$ K osiągnięta została maksymalna wartość stosunku atomowego elektrosorbowanego wodoru do metalu/stopu ($H/M = 0,83$), większa o około 12% w stosunku do odpowiedniej wielkości dla czystego palladu ($H/M = 0,74$). Określony został wpływ temperatury na maksymalną ilość zaabsorbowanego wodoru w szeregu stopach o różnej zawartości Rh i Pd.

3. Wyznaczenie potencjałów przejść fazowych ($E_{\alpha \rightarrow \beta}$ i $E_{\beta \rightarrow \alpha}$) w funkcji temperatury w zakresie 283K do 328 K dla nasyconych wodorem elektrod Pd i wybranych stopów Pd-Rh (o zawartości do 12%at. Rh), co pozwoliło na uzyskanie informacji o wartości entalpii swobodnej, entalpii i entropii tworzenia fazy wodorkowej (faza β) a także jej desorpcji i przejścia w postać stałego roztworu wodoru w metalu/stopie (faza α).

4. Wykazanie korzystnego (z punktu widzenia zastosowań w chemicznych źródłach energii i superkondensatorach) spadku termodynamicznej trwałości fazy wodorkowej w stopach Pd-Rh w stosunku do Pd, zarówno przy wzroście temperatury jak i w warunkach ustalonej temperatury ze wzrostem objętościowej zawartości Rh w stopie.

5. Stwierdzenie występowania liniowej korelacji między potencjałem przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ i $\beta \rightarrow \alpha$ a objętościową zawartością składników w badanych stopach Pd-Rh i wykorzystanie tej zależności do wyznaczania *in situ* składu stopu.

6. Wyjaśnienie przesunięcia przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ w kierunku niższych potencjałów w miarę wzrostu zawartości rodu w stopach z palladem jako konsekwencji zwiększenia nakładu energetycznego związanego z ekspansją komórki elementarnej podczas tworzenia się fazy wodorkowej (β) w sieci krystalicznej stopów Pd-Rh charakteryzujących się mniejszą wartością stałej sieciowej w porównaniu z Pd.

7. Ustalenie, że wzrost ilości rodu (do 12%at.) w stopie z palladem skutkuje nie tylko zwiększeniem pojemności absorpcyjnej względem wodoru ale także zwiększeniem szybkości przejścia fazowego $\alpha \rightarrow \beta$ oraz $\beta \rightarrow \alpha$ i tym samym szybkości procesów elektrosorpcji i elektROUTLENIA wodoru w warunkach współistnienia obu faz. Na podstawie krzywych chronowoltamperometrycznych przeanalizowany został wpływ temperatury badanych układów na szybkość tych procesów.

8. Porównanie charakterystyki szeregu elektrod stopowych Pd-Rh i palladu nasycanych wodorem w aspekcie magazynowania energii i wykazanie, że pseudopojemność właściwa związana z utlenianiem wodoru zaabsorbowanego w stopach Pd-Rh o zawartości od 5%at. Rh do 12%at. Rh (95%at. Pd do 88%at. Pd) osiąga wartość o około 40% większą niż w przypadku czystego palladu. Wynik ten wraz ze stwierdzeniem, że zmiana pseudopojemności właściwej nie przekraczała 5% po około 800 cyklach elektrosorpcji-desorpcji wodoru dał podstawę do zaprezentowania wniosku o możliwości zastosowania wybranych stopów Pd-Rh w superkondensatorach.

Podsumowując stwierdzam, że otrzymane przez Doktorantkę liczne wyniki systematycznych badań i ich dyskusja zawierają wiele cennych, dobrze udokumentowanych nowości naukowych, które wnoszą istotny wkład w wiedzę dotyczącą procesów elektrochemicznego osadzania warstw Pd i stopów Pd-Rh oraz elektrochemicznej absorpcji i desorpcji wodoru w tych warstwach, na elektrodach o ograniczonej objętości.

Na podkreślenie zasługuje staranna edycja pracy doktorskiej mgr U. Koss, w tym licznych rysunków (62) i tabel (8). Można by jednak oczekiwać pewnych uzupełnień w podpisach pod niektórymi rysunkami. Np. w podpisie rys. 24 i 25 nie podano wartości potencjału i temperatury przy których wykonano pomiary chronoamperometryczne, w podpisie rys. 26 nie podano temperatury, w podpisie rys. 33 i 35 nie podano składu stopu, w podpisie rys. 37 i 38 nie ma informacji o czasie i potencjale nasycania stopu wodorem poprzedzającym rejestrację cyklicznego woltamperogramu lub ewentualnie o wykonaniu pomiarów na świeżo przygotowanej elektrodzie stopowej, na osi Y rys. 47 widnieje i/A zamiast t/s . Uwagi te nie umniejszają w żadnym stopniu merytorycznej wartości recenzowanej pracy doktorskiej, którą oceniam wysoko.

Z całym przekonaniem oświadczam, że praca doktorska mgr Urszuli Koss spełnia wszystkie wymagania Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku, z późniejszymi zmianami. Zatem wnioskuję do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Urszuli Koss do dalszych etapów przewodu doktorskiego.