

Kraków, 14 stycznia 2024 r.

Prof. dr hab. Nika Spiridis
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni
im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Wachowiaka
pt.: „Absorpcja wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu”

Poniższa recenzja została sporządzona w związku z uchwałą nr 140/2024 Rady Naukowej IFM PAN z dnia 12 listopada 2024 roku powołującą mnie na recenzenta w postępowaniu w sprawie nadania mgr. inż. Mateuszowi Wachowiakowi stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dyscyplinie nauki fizyczne.

W udostępnionej mi dokumentacji znajduje się oświadczenie oraz wyjaśnienie do oświadczenia pana mgr. inż. Mateusza Wachowiaka, że rozprawa doktorska pt.: „Absorpcja wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu” była podstawą postępowania doktorskiego, które na jego wniosek zostało umorzone uchwałą nr 83/2023 Rady Naukowej IFM PAN z dnia 29 września 2023 roku.

Kursywą zaznaczyłam fragmenty recenzji, które są cytatem z mojej recenzji wcześniejszej wersji rozprawy doktorskiej mgr. inż. Mateusza Wachowiaka.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Mateusza Wachowiaka jest pracą eksperymentalną i poświęcona jest badaniom kinetyki absorpcji wodoru w cienkowarstwowych układach na bazie itru oraz gadolinu.

Promotorem rozprawy doktorskiej jest dr hab. Lechosław Smardz z Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (IFM PAN). Badania objęte rozprawą realizowane były w IFM PAN. Układy cienkowarstwowe przygotowywano w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV) za pomocą magnetronego rozpylania katodowego w układzie UHV, który umożliwiał analizę składu chemicznego warstw in situ za pomocą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Właściwości strukturalne określano ex-situ za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Wodorownie warstw przeprowadzano z fazy gazowej lub metodą elektrochemiczną, przy jednoczesnym pomiarze zmian właściwości optycznych i oporu elektrycznego warstw.

Rozprawa, licząca 155 stron, napisana w języku polskim została podzielona na osiem rozdziałów, w tym bibliografię zawierającą 136 pozycji. Na końcu zamieszczono spis rysunków oraz tabel.

Cel rozprawy, którym jest zbadanie kinetyki absorpcji wodoru w cienkich warstwach itru i gadolinu w temperaturze pokojowej i ciśnieniu do 1 bara, zdefiniowano w oddzielnym podrozdziale 1.1. Kluczowym elementem rozprawy ma być „charakteryzacja warstw i zbadanie ich właściwości fizycznych podczas adsorpcji wodoru”. Praca w założeniach ma poszerzyć stan wiedzy na temat mechanizmów prowadzących do poprawy kinetyki adsorpcji wodoru i powtarzalności procesu wodorowania warstw.

Podrozdział definiujący cel badań poprzedzono czterostronicowym wprowadzeniem, w którym omówiono zalety wodoru jako nośnika energii, podkreślono konieczność wypracowania efektywnych metod produkcji, transportu, magazynowania wodoru i wreszcie możliwości jego zastosowań w kontekście zmian właściwości materiałów, wywołanych odwracalną adsorpcją wodoru. Skoncentrowano się na zastosowaniach układów wodór-metale ziem rzadkich, którymi intensywnie, ale przez krótki okres, interesowano się na przełomie XX i XXI wieku, po odkryciu w 1996 r. zmian właściwości optycznych itru wywołanych absorpcją wodoru. Itr, z odbijającej światło fazy metalicznej, przechodzi do przepuszczającej światło fazy półprzewodnikowej. Zmianę właściwości optycznych próbowano wykorzystać do skonstruowania inteligentnych okien/ luster, jednak bardzo szybko ze względu na rozmaite problemy techniczne zainteresowanie tym zastosowaniem znacznie zmalało. Motywacją prezentowanych w rozprawie badań jest potencjalne wykorzystanie badanych układów w sensorach wodoru lub przełączalnych lustrach.

W aktualnej wersji, rozprawa ma w zasadzie układ klasyczny. Rozdziały: 2. do 4. można zaliczyć do części literaturowej pracy.

Rozdział 2 zawiera opis właściwości wodoru, ogólne informacje na temat wodorków, procesu ich tworzenia, zachodzących przejść fazowych indukowanych absorpcją wodoru oraz specyficznych aspektów absorpcji wodoru w cienkich warstwach, a także opis metod wodorowania.

W opisie procesu tworzenia się wodorków omawianym w rozdziale 2.2.1 autor rozprawy dodał informację o źródle (podał cytowanie) i wprowadził drobne zmiany zmierzające do uczynienia opisu procesów towarzyszących absorpcji wodoru w metalach z fazy gazowej zrozumiałym poprzez właściwsze używanie pojęć adsorpcja i absorpcja. Opis ma jednak nadal niedociągnięcia, np.: zdanie: „W porównaniu z wodorem cząsteczkowym wodór atomowy wykazuje energię potencjalną $E_D = 218$ kJ/mol H oraz 4.7 eV na cząsteczkę wodoru [17]” wymaga poprawy. Rysunek 2.3 będący z założenia schematycznym przedstawieniem procesów prowadzących do absorpcji wodoru nie został zmieniony i pozostaje niejasny.

Rozdział 3 jest najściślej związany z zagadnieniami rozprawy- omówiono diagramy fazowe układów itr - wodór i gadolin – wodór, w tym aspekty strukturalne faz wodorków itru i gadolinu oraz elektronowe i optyczne właściwości warstw tych metali w funkcji ilości zaadsorbowanego wodoru.

W Rozdziale 4. kontynuowano tematykę zastosowań wodoru, *omówiono zastosowania materiałów odwracalnie absorbujących wodór w magazynowaniu wodoru, konstrukcji przełączalnych inteligentnych luster i czujników wodoru.*

Rozdział 5. poświęcono metodom badawczym (XPS i XRD) oraz opisowi układu ultra wysokiej próżni (UHV), w którym wytwarzano warstwy i wykonywano pomiary XPS.

Rozdział 6, który zatytułowano „Wyniki własne” stanowi eksperymentalną część rozprawy. Zamieszczono w nim informację, że Autor, we współpracy z dr inż. Sebastianem Pacanowskim, brał udział w budowie i rozwoju układów pomiarowych do wodorowania z fazy gazowej oraz elektrochemicznie. Jest to informacja nowa, nieobecna w poprzedniej wersji rozprawy. W rozdziale tym przedstawiano badania układów cienkowarstwowych naniesionych na podłoże szklane, zawierających warstwę itru lub gadolinu i ewentualnie dodatkową warstwę Ni lub Ti. W celu zabezpieczenia przed utlenianiem, układy pokrywane były warstwą Pd. W pierwszym etapie badań sprawdzono czystość warstw Pd i Y poprzez analizę składu chemicznego za pomocą XPS. Badania warstwy Pd wykonano in- situ niezwłocznie po wytworzeniu, jak również po dwuminutowej ekspozycji warstwy na warunki atmosferyczne.

Zamieszczone w pracy stwierdzenie, że na powierzchni nie został zaadsorbowany tlen, ponieważ „w okolicach energii wiązania 531 eV nie zauważono piku pochodzącego od tlenu” pozostało

nieudokumentowane i według mnie nieuprawnione. Linia tlenu O 1s jest bardzo blisko linii Pd 3p_{3/2} (532,5 eV), a w pracy nie zamieszczono widma szczegółowego tego obszaru ani obszaru występowania linii Auger'a tlenu (dla przejścia O KLL).

W kolejnym etapie badań określono szerokość warstwy stopowej powstającej w obszarze kontaktu warstw. Na podstawie pomiarów XPS oszacowano, że na styku warstw Y/Pd tworzy się warstwa mieszana o grubości 5 nm, podczas gdy dla Y/Ti jest to poniżej 1 nm, a dla dwuwarstw Gd/Pd i Gd/Ni, odpowiednio około 4 nm i 1,5 nm.

W podrozdziale 6.3 przedstawiono badania rentgenowskie warstw przed i po wodorowaniu. Zaobserwowano, że przy zastosowanych warunkach wodorowania obecne są dwie fazy wodorków Y bądź Gd, a mianowicie faza β o strukturze regularnej oraz faza γ o strukturze heksagonalnej. Faza γ w trakcie pomiaru zanika, co wskazuje na desorpcję wodoru z próbki w czasie pomiaru XRD wykonywanego ex-situ w warunkach normalnych.

W podrozdziałach 6.4.2 i 6.4.3 opisano pomiary kinetyki adsorpcji wodoru w trakcie wodorowania z fazy gazowej. Pomiary obejmowały równoległy pomiar transmitancji i oporu wielowarstw w funkcji czasu wodorowania w temperaturze pokojowej, przy stałym ciśnieniu wodoru w komorze reakcyjnej, wynoszącym około 900 mbar. Tworzeniu się fazy β wodorków towarzyszy spadek oporu, natomiast w trakcie wytracania się półprzewodnikowej fazy γ następuje wzrost oporności warstw i jednocześnie wzrost transmitancji. Rola grubości warstwy Pd nie jest dyskutowana. Ograniczono się do stwierdzenia, że grubość warstwy ma wpływ na czas przełączania do stanu o wysokiej transmitancji, który zdefiniowano jako 97% intensywności maksymalnej transmitancji osiągniętej dla warstwy nasyconej wodorem oraz, że zmniejsza się całkowita przepuszczalność w stanie uwodornionym (str. 110). Dla wielowarstw z warstwą itru zbadano wpływ grubości dodatkowej warstwy Ti pomiędzy warstwą Y i warstwą Pd na kinetykę absorpcji wodoru. Spośród czterech próbek najlepsza okazała się wielowarstwa zawierająca 4-nm warstwę Ti. Uzyskano dla niej transmitancję o 28 % większą w porównaniu z układami, które zawierały warstwy Ti o innej grubości i osiągały zbliżone do siebie wartości transmitancji. Zastanawia mnie, jaka jest powtarzalność tego wyniku i czy zaobserwowana zmiana może być związana z przypadkowo inną grubością warstwy Pd. Czy ten wynik został powtórzony dla innej, analogicznej próbki?

Dla wielowarstw zawierających Gd jako warstwę czynną optycznie, w pierwszej kolejności zoptymalizowano grubość samej warstwy Gd, a następnie grubość dodatkowej warstwy Ni nanoszonej przed pokryciem układu ochronną warstwą Pd. Optymalny okazał się układ z 50- nm warstwą Gd i 4-nm warstwą Ni.

Podrozdział 6.5 dotyczy kinetyki absorpcji wodoru w trakcie wodorowania metodą elektrochemiczną. Jako elektrolit zastosowano 6-molowy roztwór wodorotlenku potasu. Podrozdział 6.5.2, sądząc z tytułu, miał być poświęcony dwuwarstwom Y/ Pd i trójwarstwom Y/Ti/Pd. Opisano jedynie badania dwuwarstwy Y/Pd.

Kolejny podrozdział poświęcony został badaniom układów z gadolinem jako warstwą optycznie czynną. Badania przeprowadzono na trójwarstwie Gd/Ni/Pd o zoptymalizowanych w pomiarach absorpcji z fazy gazowej parametrach i porównano je z układem niezawierającym dodatkowej warstwy niklu. Stwierdzono, że warstwa niklu poprawia cykliczność układu.

W podrozdziale 6.6 jako porównanie układów cienkowarstwowych Y/Pd oraz Gd/Pd zamieszczono jedynie trzy tabele, w których zestawiono wartości czasów przełączania, maksymalną transmitancję oraz czas zmiany transmitancji od 0 do 97% dla różnych grubości warstw dodatkowych Ti i Ni oraz trzy zdjęcia prezentujące zmiany optyczne warstw. Nie ma tutaj żadnego komentarza, ani dyskusji wyników.

Rozprawę zamyka rozdział 7, w którym zamieszczono podsumowanie oraz wnioski.

Do najważniejszych należy stwierdzenie, że w przypadku układów z Gd tworzenie się stopu pomiędzy warstwą czynną optycznie a warstwą pomocniczą palladu negatywnie wpływa na kinetykę absorpcji wodoru powodując zwiększenie czasu przełączania. Natomiast w przypadku układów z Y, zastosowanie dodatkowej warstwy Ti, pomiędzy Y i Pd, ogranicza tworzenie się warstwy stopowej i poprawia parametry kinetyki absorpcji wodoru. Ze względu na żółty kolor warstw Y/Pd przy najwyższych koncentracjach wodoru (faza γ -YH₃) zaproponowano wykorzystanie tych układów przy opracowywaniu czujników wodoru opartych na zmianie koloru warstwy Y przy różnych koncentracjach wodoru. Układy z Gd, ze względu na bardzo dobrą cykliczność podczas absorpcji/desorpcji wodoru z elektrolitu (KOH) zaproponowano wykorzystać jako element optycznie czynny w przełączalnych lustrach.

Pod względem edytorskim rozprawa została znacznie poprawiona. Niektóre wykresy w części eksperymentalnej rozprawy mają nadal angielskojęzyczne opisy osi, dodatkowo z powtarzającym się błędem 'thicknes'. *Pozycje literaturowe w bibliografii powtarzają się np. 58 i 83; 27 i 45.*

Badania objęte rozprawą przyczyniły się na pewno do poszerzenia wiedzy na temat właściwości absorpcyjnych układów cienkowarstwowych zawierających Y albo Gd jako warstwę czynną optycznie, sposób ich prezentacji, analizy, omówienia i dyskusji wyników jest zadawalający.

Część literaturowa rozprawy oraz opis metod badawczych jest poprawny i pozwala mi uznać, że mgr Mateusz Wachowiak posiada odpowiednią wiedzę w dyscyplinie nauki fizyczne.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. Mateusza Wachowiaka spełnia warunki określone w Art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668 z późn. zm.)

/podpisała: prof. dr hab. Nika Spiridis/