

AUTOREFERAT

(opracowanie w języku polskim)

1. Imię i nazwisko: Agnieszka Witkowska

2. Wykształcenie, posiadane dyplomy i stopnie naukowe:

1987-91 – Liceum Ogólnokształcące im. S. Wyspiańskiego w Nidzicy;

1991-96 – Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej;

1996 wrzesień – mgr inż. w zakresie fizyki technicznej

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Tytuł: *“Symulacje ab initio struktury pięciotlenku wanadu (V_2O_5)”*

Promotor: dr inż. Ryszard Jan Barczyński.

Praca nagrodzona Medalem Rektora Politechniki Gdańskiej;

1997-98 – Podyplomowe Studium Pedagogiczne, Wydział ZiE, Politechnika Gdańska;

2002 grudzień – dr inż. nauk fizycznych w zakresie fizyki

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska

Tytuł: *“Struktura szkieł krzemianowych z atomami Pb i Bi w świetle badań widm absorpcyjnych promieniowania rentgenowskiego i symulacji dynamiczno-molekularnych”*

Promotor: dr hab. Leon Murawski, prof. ndzw. PG;

3. Zatrudnienie:

1995-1996 – stażysta na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska;

1996-2003 – asystent w Katedrze Fizyki Ciała Stałego, WFTiMS, Politechnika Gdańska;

1999-2006 – referent techniczny w Centrum Informatycznym TASK, Politechnika Gdańska;

2003- ... – adiunkt w Katedrze Fizyki Ciała Stałego, WFTiMS, Politechnika Gdańska.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (XAS)
w zastosowaniu do analizy nanostrukturalnych katalizatorów Pt i Pt_xCo
pracujących w niskotemperaturowych ogniach paliwowych

B) Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] Witkowska A, Di Cicco A and Principi E
“Local ordering of nano-structured Pt probed by multiple-scattering XAFS”
Phys. Rev. B **76** 104110 [12 pages] (2007), **IF=3.172**
- [H2] Greco G, Witkowska A, Principi E, Minicucci M and Di Cicco A
“Local structural and chemical ordering of nanosized Pt_{3±δ}Co probed by multiple-scattering x-ray absorption spectroscopy”
Phys. Rev. B **83** 134103 [10 pages] (2011), **IF=3.691**
- [H3] Principi E, Di Cicco A, Witkowska A and Marassi R
“Performance of a fuel cell optimized for in situ X-ray absorption experiments”
J. Synchrotron Radiation **14** (3) 276-281 (2007), **IF=2.978**
- [H4] Principi E, Witkowska A, Dsoke S, Marassi R and Di Cicco A
“A XAS study of a highly diluted Pt electrocatalyst operating in PEM fuel cells”
Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (43) 9987-9995 (2009), **IF=4.118, cover article**
- [H5] Witkowska A, Principi E, Di Cicco A, Dsoke S, Marassi R, Olivi L, Centazzo M and Rossi Albertini V
“Temperature and potential-dependent structural changes in Pt cathode electrocatalyst viewed by in situ XAFS”
J. Non-Cryst. Solids **354** 4227-4232 (2008), **IF=1.449**
- [H6] Witkowska A, Greco G, Dsoke S, Marassi R and Di Cicco A
“Structural change of carbon supported Pt nanocatalyst subjected to a step-like potential cycling in PEM FC”
J. Non-Cryst. Solids, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.022 (2014), **IF(2012)=1.597**
- [H7] Witkowska A, Dsoke S, Principi E, Marassi R, Di Cicco A and Rossi Albertini V
“Pt-Co cathode electrocatalyst behaviour viewed by in situ XAFS fuel cell measurements”
J. Power Sources **178** (2) 603-609 (2008), **IF=3.477**
- [H8] Greco G, Witkowska A, Minicucci M, Olivi L, Principi E, Dsoke S, Moretti A, Marassi R and Di Cicco A
“Local Ordering Changes in Pt-Co Nanocatalyst Induced by Fuel Cell Working Conditions”
J. Phys. Chem. C **116** (23) 12791-12802 (2012), **IF=4.814**

Pełne wersje prac zostały zawarte w Załączniku nr 1. Natomiast oświadczenia współautorów, potwierdzające ich współautorstwo i określające ich indywidualny wkład w powstanie ww. prac zostały zebrane i stanowią Załącznik nr 2.

Spis treści

C.0. Spis skrótów	4
C.1. Wprowadzenie przybliżające cel badań naukowych	6
C.2. Cel badań naukowych	7
C.3. Metodologia analizy lokalnej struktury nano-układów gęsto upakowanych metali: badania XAFS	9
C.3.1. Lokalne uporządkowanie w nanostrukturalnej platynie: analiza MS XAFS – [H1]	9
C.3.2. Lokalne geometryczne i chemiczne uporządkowanie w nanostrukturalnym stopie Pt_xCo : analiza MS XAFS – [H2]	13
C.4. Optymalizacja stanowiska pomiarowego XAFS do badań <i>in situ</i> w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych – [H3], [H4]	14
C.5. Wpływ warunków pracy FC na strukturę i stabilność nanostrukturalnych katalizatorów: badania XAFS	16
C.5.1. Nanostrukturalna platyna – [H4], [H5], [H6]	17
C.5.2. Nanostrukturalny stop Pt_xCo – [H7], [H8]	21
C.6. Podsumowanie	23
Bibliografia	24

C.0. Spis skrótów

- AEY – metoda pomiaru między innymi widm absorpcji promieni X poprzez detekcję elektronów Auger
(z ang. Auger Electron Yield);
- ARXPS – kątowno-rozdzielcza rentgenowska spektroskopia fotoelektronów
(z ang. Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy);
- CE – rozwinięcie kumulantowe (z ang. Cumulant Expansion);
- EASA – elektrochemicznie aktywna powierzchnia (z ang. Electrochemically Active Surface Area);
- EXAFS – rentgenowska absorpcyjna subtelna struktura ponadkrawędziowa
(z ang. Extended X-ray Absorption Fine Structure);
- FC – ogniwo paliwowe (z ang. Fuel Cell);
- GIXAS – absorpcyjna spektroskopia promieniowania rentgenowskiego o małym kącie padania
(z ang. Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy);
- GNXAS – GN oznacza $g_n(r)$, n -ciałowe funkcje rozkładu, XAS – absorpcyjna spektroskopia rentgenowska
(z ang. X-ray Absorption Spectroscopy);
- HAXPES – spektroskopia fotoelektronów twardego promieniowania rentgenowskiego
(z ang. Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy);
- HRTEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa wysokiej-rozdzielczości
(z ang. High-Resolution Transmission Electron Microscopy);
- MD – symulacje dynamiczno-molekularne (z ang. Molecular Dynamics Simulation);
- MEA – układ anoda-membrana-katoda (z ang. Membrane Electrode Assembly);
- MS – wielokrotne rozpraszanie (z ang. Multiple-Scattering);
- NEXAFS – rentgenowska absorpcyjna subtelna struktura przykrawędziowa
(z ang. Near Edge X-ray Absorption Fine Structure);
- OCV – napięcie obwodu otwartego, bez obciążenia (z ang. Open-Circuit Voltage);
- ORR – reakcja redukcji tlenu (z ang. Oxygen Reduction Reaction);
- PEM – elektrolit w postaci membrany polimerowej, lub membrana protonowo-wymienna
(z ang. Polymer Electrolyte Membrane, lub Proton Exchange Membrane);
- PFA – metoda dopasowania do kształtu piku (z ang. Peak-Fitting Approach);
- RT – temperatura pokojowa (z ang. Room Temperature);
- SEI – warstwa formująca się pomiędzy elektrodą i elektrolitem w ogniwach litowych
(z ang. Solid Electrolyte Interphase);

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (z ang. Scanning Electron Microscope);

SEXAD – detekcja absorpcji jednoenergetycznej wiązki rentgenowskiej

(z ang. Single Energy X-ray Absorption Detection);

SOXPES – spektroskopia fotoelektronów miękkiego promieniowania rentgenowskiego

(z ang. Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy);

TEM – transmisyjny mikroskop elektronowy (z ang. Transmission Electron Microscope);

TEY – metoda pomiaru m.in. widm absorpcji promieni X poprzez pomiar całkowitego natężenia prądu

z próbki (z ang. Total Electron Yield);

XAFS – rentgenowska absorpcyjna struktura subtelna (z ang. X-ray Absorption Fine Structure);

XANES – rentgenowska absorpcyjna struktura przykrawędziowa (z ang. X-ray Absorption

Near Edge Structure);

XAS – absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (z ang. X-ray Absorption Spectroscopy);

XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (z ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy);

XRD – dyfrakcja promieni rentgenowskich (z ang. X-ray Diffraction);

C.1. Wprowadzenie przybliżające cel badań naukowych

W dobie walki ze zbliżającym się kryzysem ekologiczno-energetycznym oraz przy już wysokim poziomie zużycia wyczerpywalnych paliw kopalnych, które obecnie pokrywają nadal ponad 80% światowego zapotrzebowania na energię [1], bardzo ważne staje się opracowanie nowego, alternatywnego źródła energii. Najbardziej praktyczną propozycją wydają się być tzw. ogniwa paliwowe (FC, z ang. fuel cell), urządzenia przetwarzające energię chemiczną (reakcje redoks) na energię elektryczną przy zapewnionym stałym dopływie paliwa, czyli wodoru w stanie czystym lub w mieszaninie z innymi gazami, który doprowadzany do anody w obecności katalizatora ulega reakcji utlenienia, i utleniacza, czyli tlenu w stanie czystym lub powietrza, które doprowadzane są do katody, gdzie zachodzi reakcja redukcji tlenu.

Korzeni tej technologii należy doszukiwać się jeszcze w XIX wieku, ale pierwsze postępy w jej rozwoju nastąpiły dopiero ponad czterdzieści lat temu, w początkach ery lotów kosmicznych, gdy ogniwa paliwowe zaopatrywały pojazdy kosmiczne nie tylko w prąd, ale również były źródłem ciepła i wody pitnej (niezwykle pożądane okazały się w tych okolicznościach produkty uboczne procesów elektrochemicznych zachodzących w ogniwie paliwowym). Jednak jeszcze pod koniec lat 80-tych ogniwa paliwowe, jako źródło „masowe”, lekceważono, głównie z powodu ich ciągle wysokiej ceny. W ciągu ostatnich dwudziestu lat zainteresowanie ogniwami paliwowymi wzrosło w szybkim tempie. Szacuje się aktualnie, że powstanie infrastruktury wodorowej i wdrożenie technologii ogniw paliwowych w urządzeniach codziennego użytku powinno nastąpić pod koniec drugiej dekady XXI wieku.

Istnieje obecnie kilka typów ogniw paliwowych, różniących się między sobą konstrukcją, rodzajem elektrolitu i katalizatora. Jednymi z najbardziej w tej chwili uniwersalnych ogniw paliwowych są ogniwa ze stałym elektrolitem w postaci membrany polimerowej, w skrócie typu PEM (z ang. polymer electrolyte membrane, lub proton exchange membrane). Ogniwa te poza tym, że:

- są ciche i „czyste” ekologicznie (produktem ubocznym reakcji redoks jest jedynie energia cieplna i woda, ponadto oceniono, że zastępując nimi tradycyjne źródła na paliwa kopalne powinna zmniejszyć się emisja dwutlenku węgla o 40-60%, a tlenu azotu o 50-90%);
- wykazują dużą sprawność wykorzystania paliwa;
- nie wymagają długotrwałego ładowania, ponieważ pracują dopóki zapewniony jest dopływ paliwa;

są dodatkowo lekkie (korzystniejsza jest relacja: pozyskiwana energia/wymiary i masa źródła), elastyczne mechanicznie (można nadawać im różne kształty), charakteryzuje je krótki czas rozruchu i dobra nadążność w systemach poddawanych zmiennym obciążeniom oraz niska temperatura pracy (najniższa wśród wszystkich typów ogniw paliwowych, 60-100°C). Ostatnia zaleta jest jednocześnie wadą tego typu ogniw paliwowych, ponieważ pociąga za sobą: niską reaktywność procesu redukcji tlenu (ORR, z ang. oxygen reduction reaction), niską tolerancję na zanieczyszczenie paliwa tlenkiem węgla i związkami siarki oraz konieczność sprawnego odprowadzania z ogniwa wydzielanego ciepła, niezbędne aby zapewnić stabilność membrany polimerowej. Pomimo tych ograniczeń PEM FC jest głównym kandydatem na alternatyw-

ne źródło energii w urządzeniach przenośnych i w przemyśle motoryzacyjnym, gwarantując sprawność na poziomie co najmniej 60% (zwłaszcza w układach hybrydowych).

W pracach badawczych związanych z ogniwami paliwowymi typu PEM można wyróżnić dwa główne nurty: pierwszy związany jest z opracowaniem nowej grupy polimerów, które posiadałyby odpowiednią wydajność, stabilność oraz odporność na zmienne i specyficzne warunki pracy; drugi natomiast z optymalizacją parametrów elektrod. W tym drugim nurcie szczególna uwaga skierowana jest na optymalizację składu i struktury katalizatorów używanych do produkcji katod, ponieważ to kinetyka reakcji redukcji tlenu zachodzącej na katodzie decyduje głównie o wartości tzw. nadpotencjału (czyli strat napięcia) przy niskich gęstościach prądu (w obszarze aktywacji katody). Ponieważ nadal ORR przebiega o około 6 rzędów wartości wolniej niż anodowa reakcja utlenienia wodoru, jest to jeden z podstawowych elementów znacznie ograniczających komercjalizację ogniw paliwowych PEM [2]. Określając kinetykę ORR poprzez porównanie gęstości prądu przy napięciu 0.9V (układ anoda-membrana-katoda, MEA z ang. membrane electrode assembly, powinien pracować w temperaturze 80°C i pod ciśnieniem bezwzględnym 150kPa) okazuje się, że w zależności od rodzaju katalizatora katody może ona różnić się o kilka rzędów wartości. Punktem odniesienia jest czysta platyna wykazująca najwyższą aktywność katalityczną (najefektywniej obniża energię aktywacji ORR). Największą wydajność FC, przy czystej platynie, uzyskuje się dla katod zawierających nawet powyżej 0.4 mg platyny na cm² elektrody. Jest to materiał dość drogi, dlatego też optymalizacja parametrów elektrody opartej na Pt ma głównie na celu zwiększenie tzw. elektrochemicznie aktywnej powierzchni platyny (EASA, z ang. electrochemically active surface area) [m_{Pt}^2/g_{Pt}], z jednoczesnym obniżeniem ilości użytej platyny [$mg_{Pt}/cm_{elekt.}^2$]. Oba te wymagania w naturalny sposób doprowadziły do katalizatorów opartych na nanostrukturalnej platynie lub na jej nanostrukturalnych stopach (głównie z metalami takimi jak Co, Ni, Fe, Ti, V). Liczne prace doświadczalne i teoretyczne pokazują jak wiele czynników może wpłynąć na właściwości katalityczne i stabilność strukturalną takiego materiału (np. rozmiar nanocząstek, porządek strukturalny, rozkład krawędzi i płaszczyzn krystalograficznych na powierzchni nanocząstek) [3-6]. Ponadto, wskazują, że równoczesna optymalizacja właściwości katalitycznych, wymaganej stabilności strukturalnej katalizatora (gwarantującej wyznaczony minimalny czas jego efektywnej pracy, tzn. ponad 5000 godzin przy zmiennym obciążeniu FC) i kosztów jego produkcji jest dużym wyzwaniem badawczo-inżynierskim [7].

C.2. Cel badań naukowych

Mając doświadczenie w zastosowaniu rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej przy analizie struktury układów nieuporządkowanych (w tym ciekłych metali, szkieł tlenkowych domieszkowanych metalami ciężkimi, w których po procesie redukcji w atmosferze gorącego wodoru formuje się nanostrukturalna faza metaliczna) otrzymałam zaproszenie do udziału w projekcie "*Development of composite proton membranes and of new electrode configurations for polymer electrolyte fuel cells*" (FISR NUME, projekt Włoskiego Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego i Nauki) i rozpoczęłam badania nad materiałami stosowanymi w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych. Moje zainteresowania badawcze skupiły się na nanostrukturalnej platynie i stopie platyny z kobaltem. W ten sposób włączyłam się do nurtu prac poświęconych

optymalizacji materiału katalitycznego na katody PEM FC.

Istotnym elementem przy projektowaniu wydajniejszych katalizatorów względem reakcji redukcji tlenu jest skorelowanie specyficznych właściwości strukturalnych danej grupy katalizatorów z ich stabilnością i parametrami elektrochemicznymi ogniwa paliwowego. Z punktu widzenia badań strukturalnych należało opracować technikę charakteryzacji metalicznych nanostruktur dającą możliwość pełnej kontroli rozmiaru i kształtu nanocząstek oraz ich składu i struktury. Należało również opracować metodę obserwacji ewolucji tych struktur *in situ* czyli w trakcie pracy ogniwa paliwowego (w warunkach rzeczywistych, a nie tylko imitujących warunki rzeczywiste), tak aby można było ustalić/rozstrzygnąć między innymi:

- jak warunki pracy FC wpływają na lokalną strukturę w metalicznych nanocząstkach;
- jak lokalna struktura nanocząstek wpływa na wydajność katalityczną katalizatora;
- jakie są optymalne warunki pracy FC dla danego katalizatora z punktu widzenia stabilności strukturalnej nanocząstek (co wyznaczałoby np. potencjalne jego zastosowania);
- jakie metaliczne nanostruktury wykazują największą trwałość i stabilność w warunkach pracy FC;
- jakie procesy "degradacyjne" prowadzą do najistotniejszych strat w wartości EASA.

Głównym zamysłem planowanych badań strukturalnych było zastosowanie nieinwazyjnych i nieniszczących technik wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie, w tym spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego (XAS, z ang. X-ray absorption spectroscopy), dotychczas w bardzo niewielkim stopniu wykorzystywanej przy badaniach nad katalizatorami do niskotemperaturowych ogniw paliwowych, zwłaszcza w aspekcie analizy ich struktury w warunkach pracy FC. Bardzo mała gęstość powierzchniowa badanego materiału, obecność możliwych niejednorodności wynikających ze specyfiki materiału i procedury wykonania warstwy katalitycznej oraz obecność wielu czynników ograniczających jakość uzyskanego sygnału, takich jak polimerowa membrana, warstwy dyfuzyjne, grafitowe płyty, czy przepływające paliwo, utleniacz i woda, sprawiają, że realizacja badań *in situ* staje się poważnym wyzwaniem eksperymentalnym. Stąd też w pracy badawczej nad tą tematyką w konsekwencji wytyczyłam trzy cele szczegółowe:

1. opracowanie metodologii analizy sygnału XAFS (z ang. X-ray absorption fine structure) uzyskanego dla nanostrukturalnych układów czystej platyny i jej stopu Pt_xCo , swobodnych, osadzonych na węglowym podłożu i osadzonych we wnętrzu warstwy katalitycznej, gdzie otoczone są fazą jonomera [H1, H2];
2. zaprojektowanie, skonstruowanie i przetestowanie stanowiska do pomiaru sygnału XAFS w warunkach pracy ogniwa paliwowego [H3, H4];
3. wykonanie systematycznych pomiarów i przeprowadzenie analizy danych dla katalizatorów zawierających nanocząstki czystej platyny i jej stopu w funkcji: temperatury pracy ogniwa paliwowego, różnicy potencjału między elektrodami i czasu pracy ogniwa paliwowego pracującego w warunkach zmiennego obciążenia [H4, H5, H6, H7, H8].

Poniżej zostały omówione najważniejsze prace i prezentowane w nich wyniki badań związanych z realizacją powyższych celów.

C.3. Metodologia analizy lokalnej struktury nano-układów gęsto upakowanych metali: badania XAFS

Określenie struktury i zrozumienie dynamiki procesów zachodzących w nanomateriałach, jak również poznanie ich właściwości fizyko-chemicznych należy obecnie do ważnych zadań badawczych, kluczowych z punktu widzenia inżynierii materiałowej nie tylko w odniesieniu do technologii ogniw paliwowych, ale również w odniesieniu do innych aktualnych i potencjalnych zastosowań tej grupy materiałów. W szczególności, nanocząstki metali o strukturze gęstego upakowania (takie jak Pt, Cu, Au, Ag, Co, Pd, Ti, Ni oraz ich stopy i kompozyty) są praktycznie wszechobecne w naszym życiu codziennym (samoczyszczące szkła/tynki/farby, preparaty i powłoki dezynfekujące, bakterio- i grzybobójcze, opatrunki biobójcze, filtry powietrza, materiały antystatyczne, fotokatalizatory) i stale są ważnym składnikiem tzw. inteligentnych materiałów, które np. jednocześnie mogą pełnić funkcję sensora i dezaktywatora szkodliwych chemicznie zanieczyszczeń środowiska lub też jednocześnie obrazować i leczyć (połączenie zastosowań diagnostyczno-terapeutycznych poprzez wykorzystanie nanocząstek o właściwościach magnetycznych) [8, 9]. Dlatego też kontrola struktury i właściwości metalicznych nanocząstek ma obecnie istotne znaczenie i wpływa na szybkość postępu technologicznego.

Technika XAS jako narzędzie do badania struktury układów nieuporządkowanych wykorzystywana była już od połowy lat 70-tych zeszłego stulecia [10]. Jednak większość danych strukturalnych, takich jak stopień nieporządku geometrycznego i chemicznego, rozkład defektów, wpływ obszarów międzyfazowych i powierzchniowych, zawarta jest dopiero w subtelnej strukturze sygnału XAS, związanej z efektem wielokrotnego rozproszenia (MS, z ang. multiple-scattering) fotoelektronu. Dlatego dopiero źródła promieniowania synchrotronowego trzeciej generacji otworzyły drogę do pełnego wykorzystania techniki XAS przy badaniu układów nieuporządkowanych, zwłaszcza w odniesieniu do nanostrukturalnych układów. Od ponad dekady możliwy jest pomiar widm absorpcji promieniowania X wystarczająco "wysokiej jakości", tak aby nawet przy skrajnie niskiej gęstości powierzchniowej badanego elementu możliwe było uchwycenie złożonej struktury sygnału i przeprowadzenie analizy XAFS uwzględniającej efekt wielokrotnych rozprożeń fotoelektronu. Jednocześnie pojawiła się potrzeba wypracowania metodologii analizy MS XAFS struktur o wysokim stopniu nieporządku, a w szczególności układów o skończonym (ograniczonym) wymiarze.

C.3.1. Lokalne uporządkowanie w nanostrukturalnej platynie: analiza MS XAFS [H1]

Rekonstrukcja struktury realnych materiałów z wykorzystaniem techniki XAS opiera się na modelowaniu krótko-zasięgowych funkcji rozkładu długości wiązań międzyatomowych i kątów między tymi wiązaniami dla sąsiadów z pierwszej i dalszych powłok koordynacyjnych, które bezpośrednio związane są z dwu- (g_2), trój- (g_3) i wieloatomowymi (g_n , $n > 3$) konfiguracjami. Wyrażenie definiujące sygnał XAFS $\chi(k)$ jest średnią po wszystkich możliwych konfiguracjach atomowych, którą (ograniczając się maksymalnie do

rozkładów trójciałowych) można zapisać w postaci:

$$\langle \chi(k) \rangle = \int_0^\infty dr 4\pi \rho r^2 g_2(r) \gamma^{(2)}(r, k) + \int dr_1 dr_2 d\theta \cdot 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 (\sin \theta) \rho^2 g_3(r_1, r_2, \theta) \gamma^{(3)}(r_1, r_2, \theta, k)$$

gdzie ρ jest gęstością atomową badanego układu, zaś $\gamma^{(n)}$, $n = 2, 3$ oznacza tu wkład do całkowitego sygnału XAFS (uwzględniający również efekty wielokrotnych rozproszeń, MS) pochodzący od $n - 1$ -atomowego klastra otaczającego fotoabsorbera [11]. Wyrażenie to bardzo upraszcza się w przypadku analizy molekuł i układów uporządkowanych, gdzie w bliskim zasięgu w funkcjach rozkładów dwu- i trój-ciałowych piki, definiujące rozkłady poszczególnych wiązań i kątów, są dobrze rozseparowane i symetryczne. Wtedy to rekonstrukcja lokalnej struktury może zostać zrealizowana przy użyciu ograniczonej liczby parametrów strukturalnych stosując podejście tzw. dopasowania do kształtu piku (PFA, z ang. peak-fitting approach). Rozwinięcie kumulantowe (CE, z ang. cumulant expansion) jest w tym przypadku również w pełni uzasadnione i gwarantuje poprawne odtworzenie kształtu blisko-zasięgowych rozkładów. W przypadku układów nieuporządkowanych (w szczególności wykazujących duży stopień nieporządku), w których rozkłady dwu-ciałowe charakteryzują się praktycznie ciągłym rozkładem odległości, powyższe sumowanie, formalnie, realizowane jest już po całej przestrzeni koordynacyjnej (jedynie krótko-zasięgowa natura sygnałów $\gamma^{(n)}$ sprawia, że faktycznie jest ograniczone do obszaru o liniowym wymiarze kilku Å). Jednym z możliwych podejść w tej sytuacji jest tzw. dopasowanie do modelu funkcji g_2 [13]. Potrzebne są jednak wtedy realistyczne rozkłady (uzyskane np. za pomocą MD, XRD, ND), które pozwoliłyby na wyznaczenie wkładu do sygnału XAFS pochodzącego od rozkładów średnio-zasięgowych (czyli od tzw. ogona rozkładu) nakładających się na krótko-zasięgowe piki funkcji g_2 . W przypadku układów nanostrukturalnych (należących również do grupy materiałów o wysokim stopniu nieporządku) skończony wymiar badanego obiektu w naturalny sposób ogranicza wpływ konfiguracji średnio-zasięgowych. Niemniej jednak, aby zapewnić rzetelną i wiarygodną rekonstrukcję takiej struktury, w analizie sygnału XAFS należy uwzględnić kilka ważnych czynników wynikających ze specyfiki badanego układu. W pracy [H1] została przedstawiona metodologia analizy danych XAFS uwzględniająca procesy wielokrotnych rozproszeń dla nanostrukturalnych metali gęsto upakowanych opracowana na bazie metody GNXAS [12] i podejścia PFA, w której uwzględniono:

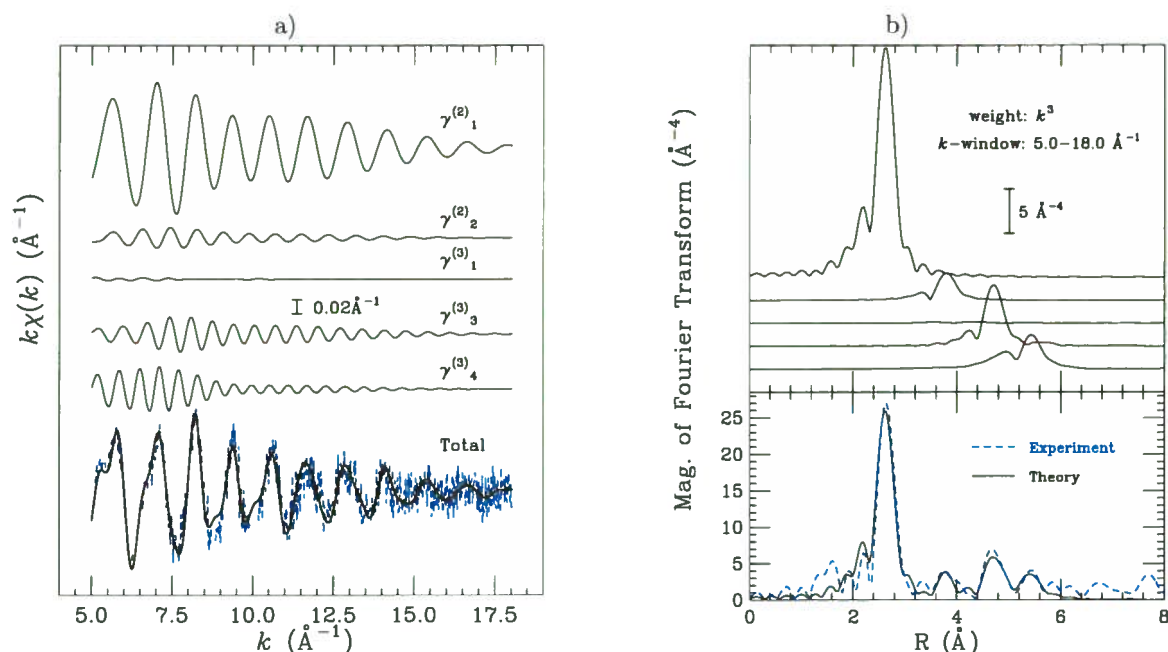
1. szeroki i wyraźnie asymetryczny rozkład długości wiązań, co oznaczało potrzebę doboru odpowiedniego modelu funkcji (nie gaussowskiej) opisującej piki w rozkładzie g_2 , zwłaszcza te odpowiadające najbliższym powłokom koordynacyjnym;
2. modyfikację i to zróżnicowaną (w zależności od powłoki i typu konfiguracji) wszystkich parametrów opisujących rozkłady g_2 i g_3 , będącą efektem nieporządku strukturalnego (w nano-układach spotęgowanego jeszcze wysoką wartością współczynnika określającego stosunek ilości atomów powierzchniowych do objętościowych). Pociągało to za sobą ryzyko namnożenia (prolifracji) liczby parametrów i sygnałów używanych w trakcie procedury analizy MS XAFS;
3. redukcję degeneracji rozkładów dwu- i trójciałowych będącą wynikiem dużego udziału atomów powierzchniowych i przypowierzchniowych (tzn. nie w pełni skoordynowanych);
4. silną korelację między parametrami (np. między liczbą koordynacyjną i wariancją danego rozkładu, między długością wiązania, parametrem asymetrii rozkładu i współczynnikiem korekcji amplitudy

sygnału, S_0^2). Wiązało się to z ryzykiem niewłaściwej interpretacji wynikającej z faktu, że ten sam efekt dopasowania sygnału teoretycznego do doświadczalnego można uzyskać dla różnych zestawów parametrów.

5. niejednorodność badanego materiału (tu przede wszystkim niejednorodność rozkładu rozmiaru nanocząstek, ale również, w przypadku nanokatalizatorów pracujących w FC, niejednorodną grubość i nieciągłości, tzn. pęknięcia i szczeliny, w warstwie katalitycznej). Czynniki te istotnie wpływają na sygnał XAFS mierzony w modzie transmisyjnym.

Możliwe korekty sygnału, metody dekorrelacji parametrów oraz zastosowanie względem niektórych parametrów dobrze zdefiniowanych więzów i limitów wynikających z przeprowadzonej charakteryzacji nano- i mikroskopowej badanego materiału i analizy materiału referencyjnego, jak również pewnych obliczeń na modelowych strukturach, zostały omówione i przedyskutowane w [H1] i stanowią podstawę proponowanego podejścia do analizy MS XAFS układów nanostrukturalnych. Na materiał testowy, weryfikujący metodologię, w naturalny sposób została wybrana nanostrukturalna platyna, ponieważ w tle tych badań było przyszłe zastosowanie opracowanego podejścia do kontroli subtelnych strukturalnych i dynamicznych zmian zachodzących w nanokatalizatorach zawierających Pt pracujących w PEM FC. W pracy [H1] przedstawiono wyniki analizy MS XAFS wspomaganą badaniami XRD, SEM i TEM zrealizowanej dla masowej platyny (fcc) i kilku różnych nano-układów Pt (swobodnych nanocząstek Pt, nanocząstek Pt osadzonych na podłożu węglowym i osadzonych wewnątrz warstwy katalitycznej). Uzyskano następujące rezultaty i sformułowano następujące wnioski:

- W nanostrukturalnych układach asymetryczna funkcja Γ -like [13], w której asymetria rozkładu wyrażona jest bezpośrednio za pomocą parametru β , jest wystarczająca do pełnej i właściwej rekonstrukcji kształtu parowych funkcji rozkładu odpowiadających najbliższym powłokom koordynacyjnym.
- Właściwą dekorrelację parametrów strukturalnych zapewniają:
 - analiza widma w możliwie jak najszerszym przedziale energii;
 - poprawne określenie przedziału możliwej zmienności (redukcji) wartości liczb koordynacyjnych pierwszej i dalszych powłok, jak również degeneracji konfiguracji trójciałowych (nanoskopowa charakteryzacja materiału i obliczenia teoretyczne);
 - w nanostrukturalnych materiałach uśredniony lokalny rozkład odległości i kątów widziany w sygnale XAFS jest zdecydowanie szerszy niż w masowych próbkach, dlatego możliwe (i wręcz konieczne) jest narzucenie ograniczenia na najniższe dopuszczalne wartości parametrów opisujących nieporządek termiczny i strukturalny w rozkładach g_2 i g_3 (wartości teoretyczne lub wyznaczone dla materiału referencyjnego).
- Powszechnie obserwowana kontrakcja długości wiązań w nanocząstkach odnosi się do najbardziej prawdopodobnej odległości między najbliższymi sąsiadami (a nie średniej długości wiązania pojawiającej się przy asymetrycznych rozkładach dwu-ciałowych).



Rysunek 1: Wynik analizy MS XAFS realizowanej na krawędzi Pt L₃ dla nanokatalizatora pracującego w ogniwie paliwowym PEM: a) sygnał XAFS; b) transformata Fouriera sygnału XAFS. Od góry zostały pokazane poszczególne składowe sygnału modelowego, na dole porównano sygnał teoretyczny z doświadczalnym. Ciągła linia – sygnał modelowy, niebieska linia przerywana – sygnał doświadczalny.

- Pokazano, że realizując analizę MS XAFS, która uwzględnia wkład od wielociałowych konfiguracji i odległych powłok koordynacyjnych, możliwe jest wyróżnienie procesów zachodzących na powierzchni nanocząstek.
- Pokazano, że dysponując sygnałem eksperymentalnym XAFS wysokiej jakości określenie sferyczności czy hemisferyczności kształtu osadzonych nanocząstek jest możliwe jedynie dla nanoobjektów o rozmiarach mniejszych niż 2 nm i to pod warunkiem zastosowania analizy MS XAFS, ponieważ wyższą czułość na detale kształtu nanoobjektów wykazują sąsiedzi z dalszych powłok koordynacyjnych i konfiguracje trójciałowe.
- Pokazano, że jednorodność próbek może być krytycznym punktem we właściwej interpretacji wyników. W przypadku badanego materiału przeprowadzone obliczenia wskazywały, że poszerzenie i asymetria rozkładu rozmiaru nanocząstek ma zaniedbywalny wpływ na wartość współczynnika absorpcji (maksymalnie 0.02%), natomiast nieciągłości w warstwie katalitycznej zaczynają być istotne, gdy przekraczają 10% wartości badanej powierzchni (niezbędna jest wówczas korekta sygnału).
- W niniejszej pracy po raz pierwszy zostały przedstawione wyniki szczegółowej analizy XAFS (sięgającej czwartej powłoki koordynacyjnej) dla nanokatalizatorów Pt osadzonych w warstwie katalitycznej, włącznie z przypadkiem nanokatalizatora pracującego w ogniwie paliwowym PEM (Rysunek 1).

Podsumowując należy podkreślić, że proponowana w [H1] metodologia analizy sygnału XAFS opracowana

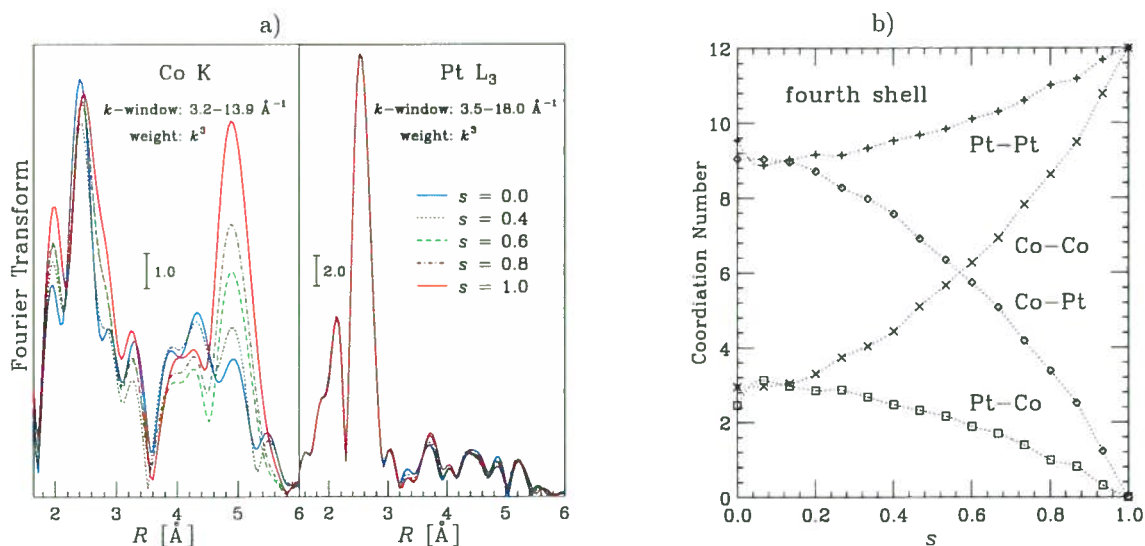
dla nanostruktur metali gęsto upakowanych, wspomagana badaniami XRD, SEM i TEM oraz obliczeniami teoretycznymi, pozwoliła na uzyskanie szczegółowych i wiarygodnych danych dotyczących lokalnej struktury i jej dynamiki w przypadku rozważanych nano-układów platyny.

C.3.2. Lokalne geometryczne i chemiczne uporządkowanie w nanostrukturalnym stopie Pt_xCo : analiza MS XAFS [H2]

Tak jak już było wspomniane w części wprowadzającej, komercjalizacja PEM FC uzależniona jest od dwóch głównych czynników: trwałość materiału katalitycznego (stabilność strukturalna) oraz koszt produkcji i eksploatacji ogniwa. Dlatego też, jednym z ważniejszych aspektów badawczych związanych z technologią ogniw paliwowych jest opracowanie tanich i stabilniejszych od nanostrukturalnej Pt elektrokatalizatorów, które jednocześnie wykazywałyby porównywalną z Pt aktywność katalityczną. Stopy platyny z metalami przejściowymi (dwu- i trójskładnikowe), wydają się być dobrymi kandydatami spełniającymi wszystkie powyższe wymogi. Wśród nich stopy Pt-Co są szczególnie obiecujące i dlatego są dość intensywnie badane i testowane. Z tego powodu i moje zainteresowanie skierowało się w stronę tej grupy stopów platyny. W pracy [H2] została opisana metodologia analizy sygnału XAFS nanokrystalicznych układów binarnych, która następnie została zastosowana do analizy nanostrukturalnego stopu $Pt_{3\pm\delta}Co$.

Główne wyniki i wnioski wynikające z analizy MS XAFS przeprowadzonej jednocześnie na krawędzi Co K i Pt L_3 dla cienkiej folii $Pt_{3\pm\delta}Co$ (masowy stop) i osadzonych na porowatym węglu nanocząstek $Pt_{3\pm\delta}Co$ są następujące:

- Biorąc pod uwagę wyznaczony rozkład rozmiaru nanocząstek, stechiometrię i inne dane wynikające z przeprowadzonej charakteryzacji materiału za pomocą XRD i TEM (włącznie z HRTEM) możliwe było właściwe określenie poziomu redukcji wartości poszczególnych liczb koordynacyjnych oraz degeneracji konfiguracji trójciałowych i przeprowadzenie analizy XAFS uwzględniającej wkłady pochodzące nawet od sąsiadów znajdujących się na czwartej powłoce koordynacyjnej.
- Dzięki temu okazało się, że uwzględnienie efektu chemicznego nieporządku (w pracy [H2] zdefiniowany za pomocą parametru s , przy czym $s = 1$ oznacza idealny porządek chemiczny, czyli prawidłowe obsadzenie wszystkich pozycji węzłowych) jest niezbędne do właściwej rekonstrukcji sygnału doświadczalnego zmierzonego dla nanostrukturalnego stopu Pt-Co.
- Przeprowadzona seria obliczeń modelowych pokazała, że sygnał EXAFS związany z mniejszościowym składnikiem stopu (Co w rozważanej sytuacji) jest wyjątkowo czuły na nieporządek chemiczny (zaburzenia obsadzeń, Rysunek 2a). W szczególności pokazano, że składowe sygnału odpowiadające dwuciałowym konfiguracjom z odległych powłok koordynacyjnych (na Rysunku 2b pokazano przykładową zależność $N(s)$ dla sąsiadów z czwartej powłoki koordynacyjnej) i liniowym konfiguracjom trójciałowym zawierającym składnik mniejszościowy stopu wyznaczają poziom nieporządku chemicznego z największą dokładnością.



Rysunek 2: a) Transformaty Fouriera teoretycznie wyznaczonych sygnałów Pt L₃ i Co K XAFS dla stopu Pt₃Co wykazującego różny poziom nieporządku chemicznego (zadane s definiujące nieporządek chemiczny w modelowych strukturach zmieniało się w zakresie $[0,1]$ z krokiem $\Delta s = 0.0625$), parametry strukturalne zostały zoptymalizowane jak dla nanostrukturalnego stopu Pt₃Co; b) Zależność liczby koordynacyjnej od wartości parametru s dla rozkładów dwuciałowych obejmujących sąsiadów z czwartej powłoki koordynacyjnej (zależność uzyskana dla masowego stopu Pt₃Co o strukturze fcc L1₂). Rysunki wzięte z pracy [H2].

- Chemiczny nieporządek i redukcja degeneracji rozkładów n -ciałowych związana z ograniczonym rozmiarem nanoobjektów są ze sobą ściśle skorelowane, ale modyfikują sygnał EXAFS w innych zakresach wektora falowego. Dlatego, poprawna ich dekorrelacja możliwa jest jedynie realizując analizę MS XAFS w wystarczająco szerokim zakresie energii (w innej sytuacji istnieje duże ryzyko nadinterpretacji).
- W przypadku badanych próbek stwierdzono, że większy nieporządek chemiczny występuje w cienkiej folii Pt_{3±δ}Co, natomiast nanocząstki Pt_{3±δ}Co charakteryzuje większy nieporządek strukturalny, zwłaszcza w lokalnym otoczeniu Co.
- Dzięki tak rozbudowanej i szczegółowej analizie XAFS udało się postawić hipotezę obecności struktury typu “core-shell” w nanocząstkach Pt_{3±δ}Co – wynik ostatnio potwierdzony przez badania XPS [14].

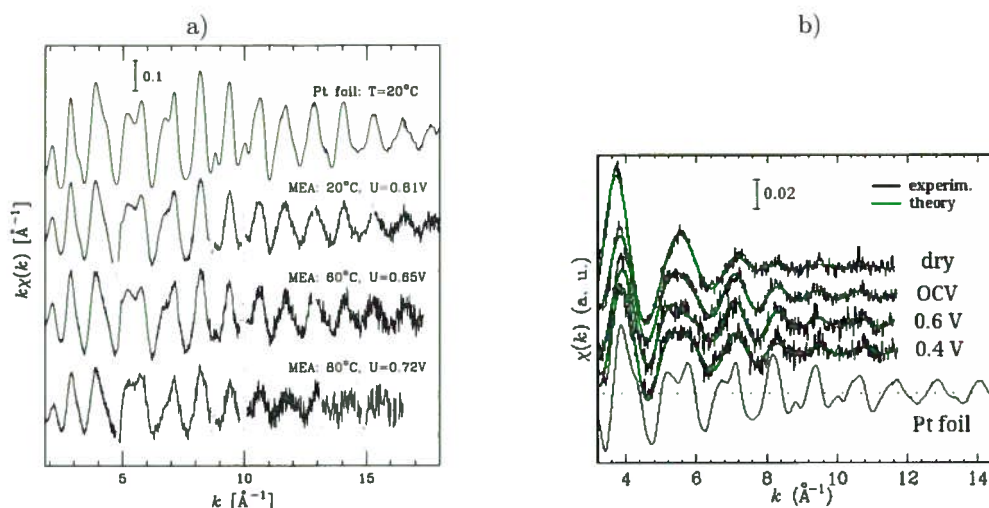
C.4. Optymalizacja stanowiska pomiarowego XAFS do badań *in situ* w niskotemperaturowych ogniach paliwowych [H3], [H4]

Metody analizy sygnału XAFS opisane w pracach [H1] i [H2] pozwoliły na przeprowadzenie solidnej i wiarygodnej rekonstrukcji monoatomowych nanostruktur i binarnych nanostopów o strukturze gęsto

upakowanej. W związku z tym stanowiły dobrą podstawę do dalszej analizy subtelnych zmian parametrów strukturalnych opisujących lokalne otoczenie w nanokatalizatorach pracujących w ogniwie paliwowym PEM (w warunkach eksperymentu realizowanego *in situ*). Niemniej jednak, jak to zostało wcześniej podkreślone kilkakrotnie, warunkiem koniecznym do tego, aby dostępne były wszystkie informacje strukturalne jakie oferuje analiza MS XAFS jest pomiar widma absorpcji o wystarczająco niskim poziomie szumu względem sygnału i to w szerokim zakresie energii. Ze względu na wysoką absorpcję promieniowania rentgenowskiego przez poszczególne komponenty ogniwa paliwowego i niską gęstość powierzchniową materiału katalitycznego uzyskanie widma XAFS o żądanych właściwościach jest możliwe tylko przy użyciu specjalnie zoptymalizowanego do pomiarów XAFS ogniwa i całego stanowiska kontrolującego warunki pracy FC.

Celem badań była analiza zmian strukturalnych katalizatorów pracujących w rzeczywistych warunkach ogniwa paliwowego PEM (a nie imitujących rzeczywiste warunki), dlatego też została podjęta próba zaadaptowania komercyjnie dostępnego ogniwa (powszechnie wykorzystywanego przy testach elektrochemicznych). W pracy [H3] opisano modyfikację jakiej zostało poddane ogniwo EFC-05-02 (Electrochem) oraz pozostałe elementy MEA i całe stanowisko pomiarowe, tak aby możliwy był pomiar wysokiej jakości widm XAFS nie tylko w modzie transmisyjnym, ale również fluorescencyjnym, włącznie z możliwością zebrania sygnału dyfrakcyjnego (dzięki odpowiednio zaprojektowanemu wejściu/wyjściu dla wiązki promieni X). Wyniki pomiarów testowych, które zostały zrealizowane zarówno w modzie transmisyjnym jak i fluorescencyjnym i omówione odpowiednio w pracach [H3] i [H4], pokazały, że ogniwo paliwowe zoptymalizowane do badań XAFS *in situ*:

- było/jest jednym z najskuteczniejszych urządzeń do realizacji takich badań (zgodnie z najlepszą wiedzą autorów);
- umożliwia pomiar widm XAFS:
 - o wyjątkowej jakości (szum na poziomie 10^{-4}), w stosunkowo krótkim czasie, tzn. w modzie transmisyjnym w ciągu 30-40 minut [H3], w modzie fluorescencyjnym w ciągu 2-3 godzin [H4];
 - w szerokim zakresie energii promieniowania X: począwszy od energii rzędu 6 keV zakres EXAFS może sięgać aż do 1200 eV i 600 eV powyżej energii progu absorpcji odpowiednio przy pomiarze w modzie transmisyjnym (Rysunek 3a) i w modzie fluorescencyjnym (Rysunek 3b) [H3, H4];
 - dla szerokiego spektrum katalizatorów (wszystkie elementy o liczbie atomowej powyżej $Z = 23$) [H3];
 - w szerokim zakresie gęstości powierzchniowej materiału katalitycznego (w modzie transmisyjnym nawet poniżej 0.3 mg/cm^2) [H3];
- dzięki wysokiej transmitancji (Rysunek 2 w pracy [H3]) daje możliwość jednoczesnego pomiaru w modzie transmisyjnym i fluorescencyjnym (próbka referencyjna może być mierzona równocześnie z badanym katalizatorem) [H4];
- daje możliwość naprzemiennego pomiaru w modzie transmisyjnym i fluorescencyjnym widm XAFS



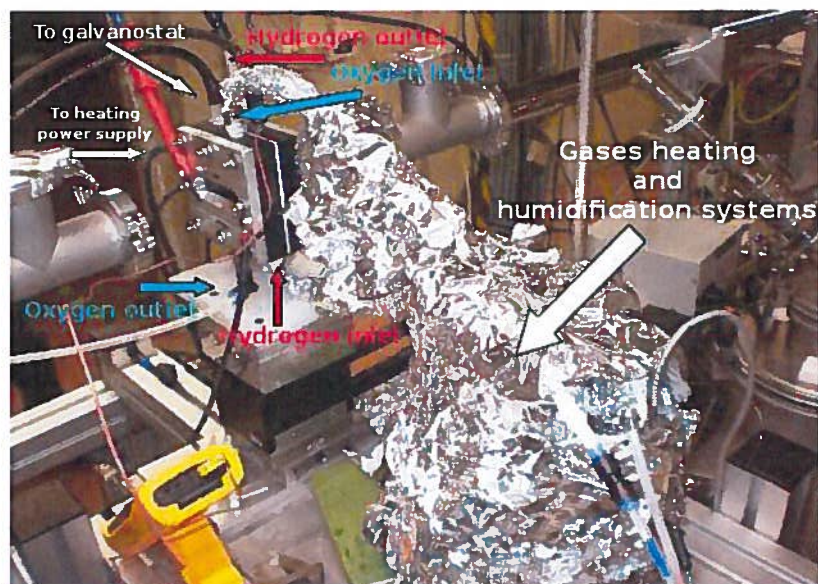
Rysunek 3: Sygnały EXAFS zmierzone na krawędzi Pt L_3 w różnych warunkach pracy ogniwa paliwowego: a) w modzie transmisyjnym dla katalizatora katody 20% Pt/Vulcan XC-72 (gęstość powierzchniowa katalizatora $1.0 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, czas akwizycji sygnału na punkt pomiarowy 4 s) – rysunek wzięty z pracy [H3]; b) w modzie fluorescencyjnym dla katalizatora katody Pt- $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /Vulcan XC-72 (gęstość powierzchniowa katalizatora poniżej $0.1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$, czas akwizycji sygnału na punkt pomiarowy 10 s) – rysunek wzięty z pracy [H4].

dla elementów odpowiednio większościowych i mniejszościowych materiału katalitycznego, nie ingerując w warunki pracy ogniwa (Rysunek 5 w pracy [H4]).

Ogniwo paliwowe i cały zestaw do kontroli parametrów pracy FC zoptymalizowane do pomiarów XAFS realizowanych *in situ* zostały wykorzystane do przeprowadzenia szeregu eksperymentów na stanowisku BM29 w ESRF (Rysunek 4) i 1.11 XAFS w ELETTRA, w trakcie których podjęto próbę określenia wpływu warunków pracy FC (temperatura, potencjał katody, czas pracy) na lokalną strukturę głównie nanokatalizatorów typu Pt i Pt_xCo .

C.5. Wpływ warunków pracy FC na strukturę i stabilność nanostrukturalnych katalizatorów: badania XAFS

Wykorzystując wyżej wspomniane zoptymalizowane do pomiarów XAFS realizowanych *in situ* ogniwo paliwowe zarejestrowano serię wysokiej jakości widm w szerokim zakresie energii dla większości badanych katalizatorów, nawet tych z ekstremalnie niską zawartością Pt i osadzonych w wieloskładnikowej porowatej matrycy, zmieniając warunki pracy w następujących zakresach: temperatura od temperatury pokojowej (RT) do 80°C , różnica potencjałów od napięcie obwodu otwartego (OCV) do 0.2 V, czas pracy, przy cyklicznie zmieniającym się obciążeniu ogniwa, do 300 godzin. Dzięki temu możliwe było przeprowadzenie analizy MS XAFS (uwzględniającej dalszych sąsiadów i rozkłady trójciałowe) w pełni wykorzystując technikę, jako źródło unikalnych strukturalnych informacji pomocnych przy projektowaniu wydajniejszych



Rysunek 4: Zestaw XAFS FC do realizacji eksperymentów *in situ* zainstalowany na stanowisku BM29 w ESRF.

i stabilniejszych katalizatorów.

Uzyskane rezultaty i główne wnioski wynikające z analizy wpływu warunków pracy FC na strukturalne zmiany nanokatalizatorów widziane głównie poprzez analizę wyników XAFS zostały krótko przedstawione poniżej. Zostały zgrupowane w dwóch podrozdziałach. Pierwszy poświęcony jest nanostrukturalnej czystej platynie, drugi nanostopom Pt_xCo . Struktura i stabilność kolejnego, wydaje się równie obiecującego, typu katalizatorów do PEM FC, a mianowicie katalizatorów nie zawierających Pt, jest tematem aktualnych moich badań, w których biorę udział (Projekt NAMED-PEM 2013-2014 i projekt pomiarowy “*The local structure and role of transition metal in Pt-free nitrogen-modified carbon-based electrocatalysts for Direct Hydrogen Fuel Cells: XAFS study*” zrealizowany w laboratorium synchrotronowym ELETTRA).

C.5.1. Nanostrukturalna platyna [H4], [H5], [H6]

W pracy [H5] po raz pierwszy zostały zaprezentowane wysokiej jakości wyniki pomiarów widm absorpcji promieniowania X katalizatora 20%Pt/Vulcan XC-72 (E/TEK, Vulcan – nośnik Pt będący odmianą porowatego węgla) zrealizowane *in situ* w modzie transmisyjnym w całym zakresie XAFS (XANES i EXAFS aż do 1200 eV powyżej krawędzi absorpcji Pt L_3) oraz rezultaty analizy MS XAFS przeprowadzonej dla tych widm. Analiza, która skupiła się zasadniczo na dwóch temperaturach pracy FC (RT i 80°C) oraz różnicy potencjałów z tzw. obszaru aktywacji katody, wskazywała, że:

- przy wysokim potencjale pracy katalizatora katody atomy Pt posiadały niższą średnią walencyjność pracując w temperaturze 80°C niż w RT (być może tu należy upatrywać przyczyny wzrostu wartości OCV przy wyższych temperaturach pracy FC);
- w pokojowej temperaturze pracy FC pojawiały się niewielkie zmiany w poziomie utlenienia Pt wy-

nikające ze zmiany potencjału pracy katalizatora katody. Po zwiększeniu temperatury pracy FC do 80°C zmiany te stały się zanedbywalnie małe;

- średnia lokalna struktura wokół atomów Pt była praktycznie niezależna od potencjału pracy katalizatora katody;
- zmiany obserwowane w lokalnym otoczeniu Pt dla katalizatora pracującego w wyższej niż RT temperaturze organiczały się tylko do efektów termicznych (wzrost parametru określającego nieporządek termiczny).

Podsumowując wyniki pracy [H5] należy podkreślić, że w przypadku nanostrukturalnej Pt pracującej w warunkach stacjonarnych jako katalizator ORR ogniwa paliwowego PEM stwierdzono, że wyższa temperatura pracy zwiększyła stabilność struktury elektronowej katalizatora (zwłaszcza centrów aktywnych katalitycznie), zaś subtelne zmiany w lokalnym uporządkowaniu struktury katalizatora wywołane wzrostem temperatury nie wpłynęły istotnie na jego wydajność katalityczną.

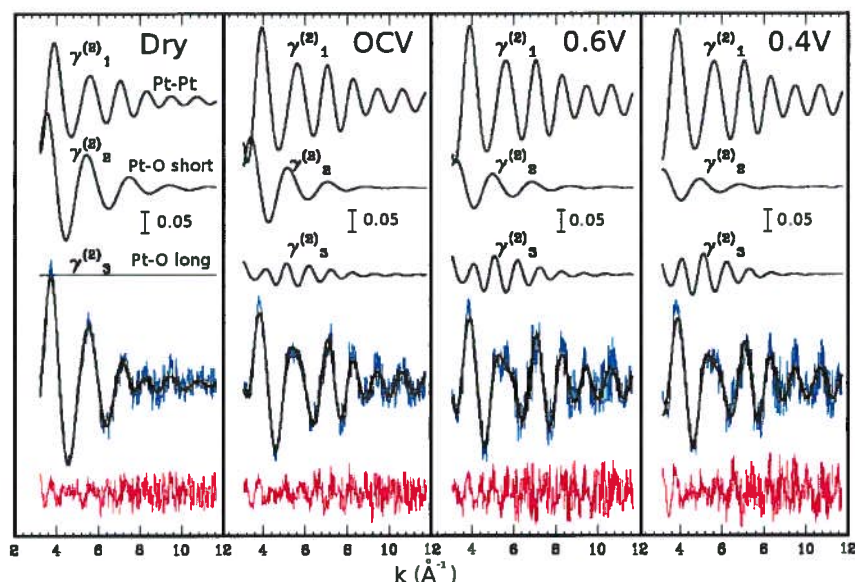
Następnie taki katalizator został poddany testowi intensywnej degradacji opartej na cyklicznie zmieniającym się potencjale pracy (pomiędzy OCV i 0.6 V) w celu ustalenia jakie procesy czy zmiany strukturalne związane ze "starzeniem" się materiału katody (rekryształizacja nanocząstek Pt, ich migracja i aglomeracja, czy też wzrost rozmiaru nanocząstek Pt poprzez tzw. dojrzewanie Ostwalda) mają największy wpływ na obniżenie jego wydajności katalitycznej. Badania elektrochemiczne pokazały, że 150 godzin pracy w powyższych warunkach dla nanokatalizatora Pt osadzonego na porowatym węglu (Vulcan XC-72) oznaczają prawie całkowitą dezaktywację ogniwa paliwowego. Dlatego analizie strukturalnej poddany został materiał katody po 0, 50, 100 i 150 godzinach pracy [H6]. Uzyskane za pomocą łączonej analizy MS XAFS, TEM i XRD zmiany w strukturze katalizatora na poziomie mikro-, nanoskopowym i atomowym (rozkład rozmiaru nanocząstek, udział i jednorodność rozkładu fazy metalicznej, średnia lokalna struktura geometryczna i elektronowa wokół jonów Pt) zostały porównane z wydajnością elektrochemiczną prowadząc do następujących spostrzeżeń:

- w pierwszych godzinach pracy katalizatora katody dominującymi procesami degradacyjnymi (obniżającymi gwałtownie wydajność elektrochemiczną ogniwa paliwowego) były procesy rozpuszczania małych nanocząstek Pt (o rozmiarze mniejszym niż 2 nm) oraz usuwania rozpuszczalnych związków Pt z obszaru aktywnego katalitycznie;
- po około 50 godzinach pracy katalizatora katody zaczęły dominować procesy migracji i aglomeracji nanocząstek Pt, które w konsekwencji prowadziły do stopniowego wzrostu średniego rozmiaru nanocząstek (prawdopodobnie nanocząstki rozrastały się jednocześnie poprzez dojrzewanie Ostwalda jak i przez koalescencję aglomeratów – bimodalny kształt rozkładu rozmiaru nanocząstek);
- w ciągu całego testu zintensyfikowanej degradacji katalizatora katody trwającego 150 godzin nie zanotowano wyraźnych zmian w lokalnej strukturze Pt. Krótko-zasięgowe uporządkowanie okazało się wyjątkowo stabilne.

Powyższe rezultaty pozwalają na sformułowanie dwóch ważnych wniosków: 1) w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych, w których materiał katody oparty jest na nanostrukturalnej Pt osadzonej na porowatym węglu główną przyczyną spadku wydajności FC w obszarze aktywacji katody (przy niskich gęstościach prądu) jest obniżenie elektrochemicznie aktywnej powierzchni platyny przez intensywne zmiany w mikro- i nanoskopowej strukturze fazy metalicznej; 2) Lokalne uporządkowanie wokół Pt nie ma żadnego (lub ma pomijalnie mały) wpływ na zmniejszenie aktywności katalizatora.

Przeprowadzone badania i uzyskane rezultaty wskazywały, że chcąc zwiększyć użyteczność tego typu katalizatorów w ogniwach PEM można pójść w kierunku dalszej redukcji rozmiaru nanocząstek Pt, poniżej 2 nm (wzrost strukturalnego nieporządku na poziomie atomowym wynikający ze wzrostu udziału atomów powierzchniowych nie powinien istotnie ograniczać ich aktywności katalitycznej), ale należy zadbać wówczas o właściwe osadzenie nanocząstek Pt (bardzo mała stabilność strukturalna tak małych klastrów Pt w warunkach pracy PEM FC). Nośnik/matryca musi gwarantować pełny dostęp utleniacza do elektrochemicznie aktywnych centrów, a jednocześnie dobrze separować nanocząstki, utrudniając ich rozpad i niedopuszczając do ich aglomeracji. W związku z tym użycie soli heteroplikwasów (należących do grupy materiałów mikro i mezoporowatych, odznaczających się wysoką przewodnością protonową i nierozpuszczalnością w środowisku wodnym) jako jednego ze składników nośnika dla nanostrukturalnej platyny zdawało się rozwiązywać problem stabilności fazy metalicznej Pt w katalizatorach z ekstremalnie niską zawartością Pt. Ponadto, wyniki z pomiarów elektrochemicznych wskazywały, że użycie soli heteroplikwasów zwiększa stałą szybkości ORR, co sugerowało aktywującą katalizator w procesie redukcji tlenu rolę nośnika. W pracy [H4] zostały przedstawione wyniki badań strukturalnych zrealizowanych dla katalizatora zawierającego 0.1 mg/cm² nanostrukturalnej platyny osadzonej na podłożu składającym się z nośnika węglowego typu Vulcan XC-72 zmieszanego z solą Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ i Nafionem. Eksperyment XAFS został przeprowadzony w warunkach pracy ogniwa paliwowego (w temperaturze RT i przy różnych potencjałach pracy katody). Sygnały absorpcji promieniowania X zbierane były na przemiennie na krawędzi Pt L₃ w modzie fluorescencyjnym i W L₃ w modzie transmisyjnym wykorzystując wyżej wspomniany zoptymalizowany zestaw pomiarowy i dodatkowo dolnoprzepustowy filtr w postaci foli Zn, niezbędny do wyeliminowania z sygnału fluorescencyjnego silnej linii emisyjnej wolframu. Przeprowadzona analiza sygnałów XAFS wspomagana badaniami TEM pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- w rozważanym materiale katalitycznym nanostrukturalna platyna występuje w formie nanocząstek o średnicy 1.5(3) nm równomiernie rozłożonych w porowatej matrycy;
- dzięki zwiększonej czułości XAFS na efekty zachodzące na powierzchni nanocząstek Pt (w przypadku tak małych obiektów w widmach wyraźny staje się dominujący udział atomów powierzchniowych) uwidocznił się wpływ jaki wywierają warunki panujące w otoczeniu nanocząstek Pt na aktywne katalitycznie centra, Rysunek 5:
 - aktywacja ogniwa paliwowego (poprzez doprowadzenie do obu jego części odpowiednio paliwa i utleniacza) wywołała silną redukcję ilości krótkich wiązań Pt-O i pojawienie się dłuższych konfiguracji Pt-O (prawdopodobnie w wyniku odtlenienia powierzchni nanocząstek Pt i pojawie-



Rysunek 5: Wyniki najlepszego dopasowania teoretycznego sygnału XAFS do doświadczalnego dla katalizatora z bardzo małą zawartością Pt, w przypadku, gdy uwzględniono jedynie sąsiadów z najbliższego otoczenia (w celu uwidocznienia “plastyczności” katalizatora, rysunek nie pokazany w pracy [H4]). W krzywej obrazującej różnicę między sygnałami (czerwona linia) wyraźnie widoczne są wkłady od dalszych sąsiadów i od rozkładów trójciałowych (ujęte w ostatecznie zrealizowanej analizie MS XAFS, której wyniki zostały pokazane w [H4]).

nia się produktów przejściowych ORR, takich jak nadtlenek wodoru, czy grupy wodorotlenowe i wodoronadtlenowe);

– zmiana potencjału pracy katody prowadziła do widocznych zmian w średniej lokalnej strukturze Pt (“plastyczność” katalizatora, zwłaszcza aktywnych katalitycznie atomów Pt);

- nośnik bazujący na mezoporowatej soli heteropolikwasu poza tym, że dobrze separował i chronił przed aglomeracją nanocząstki Pt, również aktywnie reagował na zmiany warunków pracy ogniwa paliwowego (jednoczesna redukcja intensywności WL na krawędziach platyny L_3 i wolframu L_3) potwierdzając sugerowaną bifunkcyjność tego typu nośnika;
- podczas ponad 50-ciu godzin ciągłej pracy ogniwa paliwowego PEM (w temperaturze pokojowej i pod różnym obciążeniem) nie zanotowano istotnych zmian w parametrach pracy ogniwa, jak również w strukturze katalizator katody Pt- $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ /Vulcan XC-72.

Podsumowując należy podkreślić, że: 1) opracowana metodologia analizy MS XAFS widm wysokiej jakości zmierzonych dla nanostrukturalnych metali gęsto upakowanych doprowadziła do poprawnego oszacowania średniego rozmiaru nanocząstek Pt osadzonych na porowatym wieloskładnikowym nośniku (bardzo użyteczne nieinwazyjne narzędzie do kontroli średniego rozmiaru nanocząstek osadzonych w porach dowolnie złożonych struktur [15]); 2) w badaniach nad katalizatorami z niską zawartością Pt (małe nanocząstki fazy metalicznej) eksperyment XAFS realizowany *in situ* może odgrywać szczególnie ważną rolę dając

bezpośredni wgląd w dynamikę zmian strukturalnych pojawiających się w lokalnym otoczeniu centrów aktywnych katalitycznie (włącznie z aktywnym elektrochemicznie nośnikiem) będących wynikiem zmieniających się warunków pracy FC.

C.5.2. Nanostrukturalny stop Pt_xCo [H7], [H8]

Jak było wspomniane wcześniej katalizatory oparte na nanostrukturalnym stopie Pt-Co wzbudzały powszechne zainteresowanie, jako jedne z bardziej obiecujących katalizatorów do ogniw paliwowych PEM. Stąd też wiele prac poświęcono charakteryzacji fizycznych i elektrochemicznych właściwości stopów platyny z kobaltem. Zostało również wysuniętych kilka hipotez próbujących wyjaśnić ich zwiększoną aktywność katalityczną i trwałość w porównaniu z katalizatorem opartym na czystej platynie. Prace wskazywały, że główna odpowiedzialność za takie właściwości stopów Pt-Co spoczywa albo na zmianach w ich strukturze geometrycznej (to znaczy w długości wiązania Pt-Pt, liczbie sąsiadów w najbliższym otoczeniu Pt, w składzie i strukturze aktywnej katalitycznie powierzchni) albo na zmianach w strukturze elektronowej (to znaczy w zapelnieniu orbitali 5d Pt, rozkładzie poziomów energetycznych i w potencjale oddziaływania pomiędzy jonami Pt i Co) albo w naturze i poziomie pokrycia badanej powierzchni warstwą tlenku. Jednakże, większość z tych prac dotyczyła stopów z tzw. rozwiniętą powierzchnią, a właściwości powierzchni masowych próbek i nanocząstek zazwyczaj nie są takie same. Ponadto, badane katalizatory Pt-Co były często modyfikowane/degradowane (tzn. spiekane, nadtapiane, rozpuszczane fizycznie i chemicznie) w warunkach, które jedynie naśladowały rzeczywiste warunki pracy w ogniwie paliwowym.

W pracy [H7] po raz pierwszy zostały przedstawione wyniki pomiarów XAFS (włącznie z zakresem EXAFS) zrealizowanych dla stopu Pt-Co pracującego jako katalizator katody w ogniwie paliwowym PEM (FC pracowało w temperaturze pokojowej, zaś zmieniał się potencjał pracy katody). Widma absorpcji promieniowania X na krawędziach Co K i Pt L_3 zebrano w obu przypadkach w modzie transmisyjnym. W pracy omówiono również wstępne wyniki analizy XANES i dwukrawędziowej analizy EXAFS, które pokazały, że:

- w nanostrukturalnym stopie PtCo (o średnim rozmiarze nanocząstek 3.80(5) nm) osadzonym na porowatym nośniku węglowym typu Vulcan XC-72, lokalna geometryczna i elektronowa struktura platyny była bardzo podobna do tej obserwowanej dla atomów Pt z masowej krystalicznej próbki Pt fcc, zaś lokalne otoczenie kobaltu wykazywało bardzo duży poziom nieporządku strukturalnego (prawdopodobnie wynikający z dużego nieporządku chemicznego i/lub istnienia amorficznej fazy Co);
- zmieniający się potencjał pracy katody prowadził do zdecydowanie wyraźniejszych zmian w strukturze elektronowej Co niż Pt;
- nie zaobserwowano żadnych wyraźnych zmian w średniej lokalnej strukturze geometrycznej zarówno Pt jak i Co, które byłyby wynikiem zmiany potencjału pracy katody (podobnie jak w przypadku nanocząstek Pt osadzonych na nośniku węglowym).

Wstępne rezultaty omówione w pracy [H7] ujawniły przede wszystkim złożoność badanego układu i po-

kazały, że niezbędne przy analizie danych XAFS, poza uwzględnieniem redukcji degeneracji konfiguracji dwu- i trójcialowych, jest jeszcze rozważenie efektów wyjątkowo dużego nieporządku strukturalnego i chemicznego, zwłaszcza w lokalnym otoczeniu Co. Praca [H8] prezentuje wyniki szczegółowych badań XAFS zrealizowanych *ex situ* i *in situ* dla nanokatalizatora katody Pt_3Co pracującego w ogniwie paliwowym PEM, w których zostały uwzględnione wszystkie powyższe aspekty (zastosowano opracowaną dla binarnych stopów metodologię analizy MS XAFS [H2]). Uzyskane rezultaty dwu-krawędziowej (Co K i Pt L₃) analizy MS XAFS wspomaganej mikro- i nanoskopową charakteryzacją materiału, do której wykorzystano techniki XRD i TEM, można podsumować w następujący sposób:

- W przypadku, gdy w ogniwie paliwowym materiałem katody jest nanostrukturalny stop z dominującą zawartością platyny, jednym z dodatkowych czynników mających wpływ na “startową” wydajność elektrochemiczną FC (po tzw. kondycjonowaniu ogniwa) jest zachodząca w pierwszych godzinach pracy ogniwa modyfikacja struktury nanocząstek (w przypadku stopów Pt-Co jest to pierwszych kilkanaście godzin pracy). Pokazano, że głównie lokalne otoczenie atomów Co podlega tej modyfikacji. Powierzchniowe atomy Co (w tym głównie kobalt związany z tlenem) i/lub Co niezwiązany z Pt rozpuszczają się, powierzchnia nanocząstek staje się uboższa w Co. Struktura “core-shell”, z wyjściowej o dobrze zdefiniowanym rdzeniu $\text{Pt}_{3\pm\delta}\text{Co}$ i stosunkowo wyraźnej powłoce zewnętrznej, ewoluuje w kierunku bardziej uporządkowanego rdzenia z mniejszą zawartością Co i cienkiej, bogatszej w Pt, powłoki zewnętrznej (wynik potwierdzony przez ostatnio zrealizowane badania XPS [14]).
- W kondycjonowanym katalizatorze katody zaobserwowano jedynie subtelne zmiany w lokalnej strukturze Pt i Co pojawiające się w momencie aktywowania ogniwa paliwowego (tuż po doprowadzeniu do FC paliwa i utleniacza). Dalsza zmiana potencjału pracy katody prowadziła już tylko do zmian w lokalnym otoczeniu Co i to głównie tych atomów Co, które związane były z Pt (rozkład Co-Co pozostawał niezmienny) – potwierdzając tym samym wyniki symulacji komputerowych [16] pokazujących, że najlepszymi centrami chemisorpcji O_2 są atomy Co otoczone przez Pt.
- Przyspieszona degradacja rozważanego katalizatora katody, zrealizowana na bazie protokołu użytego przy degradacji nanocząstek Pt osadzonych na nośniku węglowym [H6], trwająca również 150 godzin pokazała, że:
 - w rozważanym czasie pracy FC rozkład rozmiaru nanocząstek stopu Pt-Co był wyjątkowo stabilny;
 - średnia stechiometria nanostopu zmieniła się z $\text{Pt}_{3\pm\delta}\text{Co}$ na $\text{Pt}_{4\pm\delta}\text{Co}$ i zmiana ta zaszła przede wszystkim w pierwszych godzinach pracy katalizatora i związana była głównie z rozpuszczaniem tlenków kobaltu i usuwaniem Co z obszaru warstwy katalitycznej;
 - dalsze godziny pracy katalizatora Pt-Co w warunkach cyklicznie zmieniającego się potencjału prowadziły jedynie do stopniowego wzrostu lokalnego porządku geometrycznego i chemicznego, przy czym nie towarzyszyły temu jakiejkolwiek zmiany w efektywności pracy FC;
 - w ciągu 150 godzin pracy uformowała się bardzo stabilna struktura nanocząstek Pt-Co, którą prawdopodobnie charakteryzuje obecność naskórkowej warstwy Pt (struktura typu “Pt-skin”)

– wynik potwierdzony przez ostatnio zrealizowane badania XPS [14].

Powyższe rezultaty ponadto ponownie pokazały, że technika XAFS (wspomagana w miarę możliwości badaniami XRD i/lub TEM) jest wyjątkowym narzędziem umożliwiającym kontrolę zmian zachodzących w pracujących nanostrukturalnych katalizatorach (na poziomie średniej struktury atomowej, jak również na poziomie efektów powierzchniowych). Potwierdziły również (spospozrezenie już poczynione przy okazji badań realizowanych dla katalizatora Pt), że lokalny porządek geometryczny w nanostrukturalnej fazie metalicznej nie ma istotnego wpływu na aktywność katalityczną katalizatora (kwestia dość szeroko dyskutowana w literaturze).

C.6. Podsumowanie

Podsumowując powyższe opracowanie należy podkreślić, że założone cele prezentowanej tu pracy badawczej i sformułowane w części C.2. zostały zrealizowane. Została opracowana metodologia analizy danych XAFS biorąca również pod uwagę efekty wielokrotnych rozprośnień fotoelektronu dla nanostrukturalnych metali i binarnych nanostopów gęsto upakowanych. Dzięki temu możliwy jest wgląd w parametry strukturalne niedostępne za pomocą innych technik (takie jak np. poziom nieporządku geometrycznego i chemicznego, rozkłady kątowe, średni rozmiar nanocząstek osadzonych w porowatej matrycy, zaś w przypadku nanocząstek mniejszych niż 2 nm ich kształt oraz stopień pokrycia powierzchni tlenkami i/lub wodorotlenkami). Skuteczność opracowanej metodologii została zweryfikowana i przedyskutowana w trakcie analizy struktury nanocząstek Pt i Pt_xCo swobodnych, osadzonych na węglowym nośniku i osadzonych w porowatej matrycy. Uzyskane rezultaty pokazały, że metoda jest wystarczająco czuła i skuteczna, aby można ją było zastosować do analizy subtelnych zmian jakie prawdopodobnie zachodzą w strukturze nanokatalizatorów w trakcie ich pracy w ogniwie paliwowym PEM. Jednak warunkiem koniecznym było zaprojektowanie i zestawienie odpowiednio zoptymalizowanego stanowiska badawczego do realizacji pomiarów XAFS *in situ*, które pozwoliłoby na uzyskanie widm absorpcji promieniowania X zarówno w modzie transmisyjnym, jak i fluorescencyjnym o odpowiednio wysokiej jakości i w szerokim zakresie energii. Dzięki optymalizacji komercyjnie dostępnego i używanego przy testach elektrochemicznych ogniwa paliwowego (głównie poprzez odpowiednio zaprojektowane i wykonane "okno" wejścia/wyjścia dla promieni X) zrealizowano szereg eksperymentów w rzeczywistych warunkach pracy katalizatora katody i zebrano wysokiej jakości widma XAFS w funkcji temperatury pracy FC, potencjału pracy katody i czasu pracy FC w warunkach stacjonarnych i przy zmieniającym się cyklicznie obciążeniu. Wyniki przeprowadzonej analizy sygnałów (XANES i EXAFS) pokazały, że eksperyment XAFS realizowany *ex situ* i *in situ* może odgrywać ważną rolę w badaniach nad stabilnymi i efektywnymi nanostrukturalnymi układami katalitycznymi, aktywnymi względem reakcji redukcji tlenu. Ponadto, może być źródłem unikalnych i bezpośrednich danych pozwalających na badanie dynamiki odpowiedzi układu na zmieniające się warunki elektrochemiczne (wskazujących zachodzące przemiany fizyko-chemiczne), zwłaszcza w przypadku katalizatorów z ekstremalnie niską zawartością fazy metalicznej (rzędu kilku $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) i opartych na innowacyjnych wieloskładnikowych nośnikach (również wykazujących aktywność względem ORR).

Bibliografia

- [1] Shafiee S, Topal E 2009 *Energy Policy* **37** 181
- [2] Debe M K 2012 *Nature* **486** 43
- [3] Markovic N M, Schmidt T J, Stamenkovic V, Ross P N 2001 *Fuel Cells* **1** (2) 105
- [4] Stamenkovic V, Schmidt T J, Ross P N, Markovic N M 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 11970
- [5] Stamenkovic V, Fowler B, Mun B S, Wang G, Ross P N, Lucas C A, Markovic N M 2007 *Science* **315** 493
- [6] Koh S, Leisch J, Toney M F, Strasser P 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 3744
- [7] Borup R et al. 2007 *Chem. Rev.* **107** 3904
- [8] Kamat P V, Meisel D 2003 *C.R. Chimie* **6** 999
- [9] Ho D, Sun X, Sun S 2011 *Acc Chem Res.* **44** (10) 875
- [10] Sinfelt J H, Via G H, Lytle F W 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2009
- [11] Filipponi A 1991 *J. Phys. CM* **3** 6489
- [12] Filipponi A, Di Cicco A, Natoli C R 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15122
- [13] Filipponi A 2001 *J. Phys. CM* **13** R23
- [14] Ali M, Witkowska A, Abbas M, Gunnella R, Di Cicco A 2014 "Evolution of the nanostructure of Pt and Pt-Co PEM FC electrocatalysts at successive degradation stages probed by X-ray Photoemission", *J. Power Sources* (submitted)
- [15] Witkowska A, Dsoke S, Marassi R, Di Cicco A 2014 "Nano-structured Pt embedded in the acidic salts of heteropolymolybdate matrices: MS XAFS study", abstract in *Synchrotron Radiation in Natural Science*, Bulletin of Polish Synchrotron Radiation Society, **13** (1-2) 104; manuscript in preparation
- [16] Balbuena P B, Calvo S R, Lamas E J, Salazar P F, Seminario J M 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17452

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

A) Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych

Po ukończeniu studiów na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej w zakresie fizyki technicznej, w dniu 6 września 1996 roku obroniłam pracę magisterską „*Symulacje ab initio struktury pięciotlenku wanadu (V_2O_5)*”, w której przedstawiłam wyniki analizy struktury pięciotlenku wanadu (odmiany α) otrzymanej numerycznie za pomocą klasycznych symulacji MD realizowanych w oparciu o istniejące parametryzacje, między innymi o standardową parametryzację Abrahamsona (*Phys.Rev.* **178** (1969) 76), i własne parametryzacje dwuciałowego potencjału postaci Buckinghama (wyznaczone za pomocą obliczeń *ab initio* na małych klastrach VO_4H_4 i VO_5H_5). Praca zawiera analizę porównawczą, jak również dyskusję otrzymanych wyników w świetle danych literaturowych. Moja praca magisterska została nagrodzona Medalem Rektora Politechniki Gdańskiej. Wyniki pracy magisterskiej prezentowałam w trakcie dwóch konferencji [P1,R2] oraz zostały opublikowane w pracach [B1,B2].

Po obronie pracy magisterskiej, w dniu 1.10.1996 roku zostałam zatrudniona na stanowisku asystenta w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFTiMS PG. Moim opiekunem naukowym został dr inż. J. Rybicki.

W pierwszych latach pracy moje zainteresowania naukowe skierowane były głównie na wykorzystanie klasycznych symulacji dynamiczno-molekularnych (MD) do analizy struktur nieuporządkowanych. Pierwszą grupą materiałów poddanych takim badaniom strukturalnym były szkła tlenkowe (głównie krzemianowe) zawierające jony metali ciężkich (ołowiu, bizmutu i antymonu). Szkła takie wykazują dużą podatność na modyfikację struktury warstwy przypowierzchniowej w trakcie wysokotemperaturowego procesu wygrzewania w atmosferze wodoru. W wyniku tego procesu jony Pb, Bi i Sb podlegają redukcji i formują w tlenkowej matrycy szkła metaliczne nanostruktury (granule). Wybór materiału podyktowany był głównie faktem, że szkła takie wytwarzano w Katedrze FCS, w zespole kierowanym przez prof. dr hab. inż. Leon Murawskiego, i produkowano z nich kanałowe powielacze elektronowe. W celu optymalizacji technologii wytwarzania tych szkieł do zastosowań w powielaczach elektronowych, poddawano je licznym badaniom mającym na celu określenie ich właściwości optycznych i elektrycznych. Aby lepiej zapoznać się z problematyką, na początku 1997 roku aktywnie włączałam się również w te badania. Wyniki wskazywały na duże zróżnicowanie właściwości szkieł w zależności od ich składu chemicznego (rodzaju elementu szkło-twórczego, czy rodzaju modyfikatora) oraz warunków w jakich prowadzony był proces redukcji. Uzyskane wyniki, m.in. pomiaru powierzchniowego przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury i czasu redukcji, współczynnika powielenia, jak również obrazowania ziaren szkła za pomocą mikroskopii optycznej i AFM, prezentowałam w trakcie trzech konferencji w formie jednego wystąpienia ustnego [R5] i dwóch plakatowych [P2, P4], jak również zostały opublikowane w następujących pracach [A1, A3, B4, B6, B11].

Kluczem do wyjaśnienia tego zróżnicowania było poznanie struktury atomowej tych materiałów na poziomie bliskiego i średniego zasięgu, oraz określenie jakie zmiany strukturalne pojawiają się w matrycy szkła i jaki jest mechanizm wzrostu nanostruktur metalicznych w trakcie stopniowo zachodzącego procesu

modyfikacji, w zależności od składu chemicznego szkła i parametrów procesu redukcji. W związku z tym przeprowadziłam serię symulacji MD szkieł bizmutowo-krzemianowych i ołowiowo-krzemianowych, wykorzystując własne zoptymalizowane parametryzacje funkcji opisujących energie potencjalne dwuciałowych oddziaływań pomiędzy poszczególnymi elementami badanych układów. Tak otrzymane struktury szkieł niemodyfikowanych oraz zredukowanych częściowo i całkowicie poddałam szczegółowej analizie strukturalnej, wykorzystując m.in. rozkłady parowe i kątowe, analizę pierścieniową, rozkłady długości pierścieni i liczb koordynacyjnych oraz analizę estymatorów kształtu jednostek strukturalnych. Wyniki opublikowane w [A6, A7, B3, B5, B7, B9, B10, B16] i zaprezentowane na sześciu konferencjach w formie pięciu wystąpień ustnych [R1, R3, R5, R6, R7] i dwóch posterowych [P3, P9] pokazały, że struktury otrzymane numerycznie wykazują różną podatność na modyfikację, która wynikała z różnej struktury średniozasięgowej materiału niemodyfikowanego oraz z różnej tendencji do klasteryzacji jonów metali ciężkich. Potrzeba weryfikacji wyników otrzymanych numerycznie wynikami eksperymentu rzeczywistego, który jednocześnie umożliwiłby bezpośrednią korelację danych strukturalnych z parametrami technologicznymi (np. czasem redukcji, temperaturą redukcji), sprawiła, że zainteresowałam się techniką spektroskopii absorpcyjnej promieniowania X (XAS – X-ray Absorption Spectroscopy). Metoda ta dając możliwość wglądu w strukturę materii na poziomie atomowym i to nie tylko materiałów krystalicznych, ale również materiałów o dużym stopniu nieporządku, takich jak np. szkła, jest idealnym wsparciem i uzupełnieniem dla metod numerycznych MD. Charakteryzuje się selektywnością atomową (ważne w przypadku układów wieloelementowych) i dużą czułością na kształt lokalnego otoczenia (włącznie z rozkładami trójciałowymi), dzięki temu możliwe jest bezpośrednie porównanie wyników analizy danych XAFS ze strukturami otrzymanymi poprzez symulacje MD. W związku z tym pod koniec 1997 roku nawiązałam współpracę z prof. A. Di Cicco z Uniwersytetu w Camerino, Włochy, który wraz z prof. A. Filipponim z Uniwersytetu w L'Aquila, Włochy, opracował metodę analizy sygnału XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) układów nieuporządkowanych, znaną pod nazwą GNXAS (*Phys. Rev. B* **52** (1995) 15122–15134 i 15135–15149). W trakcie kilku wizyt naukowych na Uniwersytecie w Camerino w latach 1997–2000 i sześciomiesięcznego stażu naukowego w 2000 roku miałam możliwość zapoznania się z techniką XAS pod kątem teoretycznym i eksperymentalnym oraz z metodą GNXAS, którą wykorzystalam do analizy i interpretacji danych. Pierwsze dwie prace [A2, B8] poświęcone wykorzystaniu techniki XAFS do analizy struktury szkła PbSiO_3 i zmian jakie w niej wywołuje proces redukcji w atmosferze gorącego wodoru oraz wyniki łączonej analizy XAFS i MD niemodyfikowanych szkieł ołowiowo-krzemianowych [A8] stały się podstawą do przygotowania dwóch projektów badawczych, które uzyskały dofinansowanie w postaci: 1) grantu promotorskiego „*Struktura szkieł tlenkowych zawierających jony Bi i Pb w świetle badań absorpcyjnych widm rentgenowskich i symulacji dynamiczno-molekularnych*” KBN 2001-2002 (7 T08D 009 20), w którym byłam głównym wykonawcą i 2) grantu pomiarowego ESRF „*Determination of heavy metal neighbourhood in chemically modified oxide glasses*” 21-25.11.2001 (stacja BM29), którego byłam kierownikiem. Praca nad wspomnianymi projektami pozwoliła na:

- weryfikację potencjałów oddziaływań międzyatomowych używanych przy symulacjach MD rozważa-

nich nieuporządkowanych układów tlenkowych i czystych metali;

- przeprowadzenie kompleksowych i szczegółowych badań strukturalnych niemodyfikowanych szkieł tlenkowych w szerokim zakresie składów, zarówno za pomocą metody XAFS, jak i symulacji MD, co w połączeniu pozwoliło na stworzenie obrazu struktury nie tylko w bliskim, ale i w średnim zasięgu (zastosowałam nowe podejście do analizy blisko- i średniozasięgowej układów tlenkowych wykazujących znaczny nieporządek strukturalny);
- przeprowadzenie szczegółowych badań strukturalnych szkieł modyfikowanych na różnych etapach procesu redukcji, zarówno za pomocą metody XAFS, jak i symulacji MD, ze szczególnym zwróceniem uwagi na analizę otoczenia jonów metali ciężkich, co w połączeniu pozwoliło na skorelowanie parametrów strukturalnych (w szczególności opisujących strukturę fazy metalicznej) z parametrami technologicznymi, wyznaczającymi przebieg procesu modyfikacji.

Ponadto, wykazała, że dokładna znajomość struktury na poziomie atomowym może być podstawą do wyjaśnienia różnic we właściwościach niestukturalnych (np. przewodnictwa elektrycznego).

Powyższe wyniki stały się podstawą mojej pracy doktorskiej: *„Struktura szkieł krzemianowych z atomami Pb i Bi w świetle badań widm absorpcyjnych promieniowania rentgenowskiego i symulacji dynamiczno-molekularnych”*, której obrona odbyła się w grudniu 2002 roku oraz zostały opublikowane w [A9, A10, A11, A17, A18] i zaprezentowane przeze mnie na sześciu konferencjach naukowych w formie czterech prezentacji ustnych [R4, R6, R9, R11] i dwóch plakatowych [P7, P8]. Z tematyką pracy doktorskiej związane były również moje cztery seminaria naukowe: dwa wygłoszone na Politechnice Gdańskiej w ramach seminariów wydziałowych (2000 i 2005) i dwa na Uniwersytecie w Camerino, Włochy (1998 i 2006).

W trakcie pracy nad wspomnianymi projektami w 2002 roku odbyłam sześciomiesięczny staż naukowy na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Camerino. W czasie stażu we współpracy z grupą prof. A. Di Cicco pracowałam również nad zastosowaniem metody XAFS do analizy struktury stopów podwójnych i potrójnych [B15].

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych zaczęłam zajmować się jeszcze innymi tematami badań, które w większości przypadków kontynuowałam po 2002 roku. Między innymi rozpoczęłam prace nad zagadnieniami:

- analizy amorficznych struktur rozrzedzonych i densyfikowanych otrzymanych metodą symulacji MD [A5, B12, A15] oraz [P6, P11];
- redukcji germanu w trakcie wygrzewania szkieł ołowiowo-germanianowych w atmosferze gorącego wodoru i formowania się klastrów Ge i PbGe [B13, A12, A13, B14] oraz [R8, P10];
- analizy lokalnego otoczenia galu i germanu w kryształach i szklach z rodziny $\text{CaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (CGGO) poprzez łączenie analizy XAFS i symulacji MD [A4, A14] oraz [P5, R10]. Ta tematyka badań pojawiła się dzięki nawiązaniu współpracy z prof. S. Mudrym z Narodowego Uniwersytetu Ivana Franko we Lwowie i dr B. Padlyakiem wówczas zatrudnionym na Uniwersytecie Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych byłam współautorką 31 prac (w tym 23 ukazały się w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym). Uczestniczyłam w 14 międzynarodowych konferencjach naukowych, na których wygłosiłam łącznie 10 referatów i prezentowałam 11 posterów oraz wygłosiłam dwa seminaria naukowe:

- 1998 - Wydział Fizyki, Uniwersytet w Camerino, Włochy: *Structure and electrical conductivity of bismuth-silicate glasses: experiment and computer modelling*;
- 2000 - Wydział FTiMS, Politechnika Gdańska: *Struktura szkieł tlenkowych zawierających jony Bi i Pb w świetle badań absorpcyjnych widm rentgenowskich i symulacji dynamiczno-molekularnych*;

Ponadto, brałam udział w dwóch projektach badawczych KBN (jako główny wykonawca i wykonawca) i kierowałam jednym projektem pomiarowym w laboratorium promieniowania synchrotronowego w Grenoble (ESRF, stacja BM29).

Za działalność naukową w tym okresie otrzymałam dwie nagrody Rektora PG: zespołową I stopnia (w 2000 roku) i zespołową II stopnia (w 2002 roku) wspólnie z dr hab. inż. J. Rybickim. W 2001 roku Fundacja na rzecz Nauki Polskiej przyznała mi stypendium konferencyjne na udział w XIX International Congress on Glass, Edinburgh, Scotland.

B) Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych od marca 2003 roku jestem zatrudniona na stanowisku adiunkta w Katedrze Fizyki Ciała Stałego WFTiMS PG, w Zespole Symulacji i Obliczeń w Fазie Skondensowanej dr hab. inż. J. Rybickiego. Pierwsze trzy lata mojej pracy naukowej na stanowisku adiunkta poświęcone były głównie kontynuacji następujących tematów badawczych zainicjowanych jeszcze przed 2003 rokiem:

- **Rozkład rozmiaru metalicznych nanoklasterów osadzonych w amorficznej matrycy.**

W trakcie realizacji projektu "*Determination of heavy metal neighbourhood in chemically modified oxide glasses*" (2001, ESRF stacja BM29) zostały przeprowadzone dodatkowe pomiary współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego o stałej energii w funkcji temperatury (tzw. SEXAD - Single Energy X-ray Absorption Detection) dla masowego ołowiu i zredukowanych w atmosferze gorącego wodoru szkieł ołowiowo-krzemianowych. Uzyskane dane stały się podstawą do opracowania nieinwazyjnej metody wyznaczenia rozkładu rozmiaru metalicznych nanoklasterów osadzonych w amorficznej matrycy oraz pozwoliły na określenie tego rozkładu w przypadku klastrow ołowiu wytworzonych w wyżej wspomnianych szklach przy założeniu homogenicznego modelu topnienia nanoklasterów ([A19] i dwie prezentacje plakatowe [P12, P13]).

- **Struktura ciekłego ołowiu.**

Praca nad nanostrukturami Pb oraz zagadnieniem ich topnienia w naturalny sposób sprawiła, że zajmowałam się również, wykorzystując zarówno techniki spektroskopowe jak i numeryczne, struktu-

rażą ciekłego ołowiu. Wykorzystując wyjątkową czułość XAFS-u na blisko-zasięgowe uporządkowanie i stosując metodę dopasowania do modelu parowej funkcji rozkładu $g(r)$, w której źródłem realistycznych średnio-zasięgowych korelacji były parowe rozkłady uzyskane za pomocą symulacji MD (z dwuciałowym potencjałem Dzugutova-Larssona-Ebbsjo i z wielociałowym potencjałem EA), oraz pomiarów XRD (Y. Waseda, 1980) i ND (D.M. North i inni, 1968), skorygowałam lokalne otoczenie ołowiu w stanie ciekłym, z wykazaniem, że zachowuje ono strukturę ciasnego upakowania oraz przeprowadziłam weryfikację modeli oddziaływań stosowanych dla ciekłego Pb. Wyniki zostały opublikowane w [A23].

- **Struktura i właściwości szkieł tlenkowych.**

Badania poświęcone strukturze szkieł tlenkowych (w tym czasie głównie germanianowych) z jonami metali ciężkich (Pb i Bi) za pomocą klasycznych symulacji dynamiczno-molekularnych i analizy pomiarów XAS zaowocowały w postaci wypromowanych przeze mnie trzech prac magisterskich i trzech publikacji [A20, A21, B19] oraz wygłoszonego przeze mnie wykładu konferencyjnego [W1]. Uzyskane wyniki dały możliwość szczegółowego opisu lokalnego otoczenia jonów germanu i pozwoliły na weryfikację opinii o obserwowanej anomalii germanianowej w tego typu szklach. Ponadto, analiza lokalnego i średniozasięgowego otoczenia jonów metali ciężkich (obejmująca m.in. analizę kształtu i rozkładu parametrów opisujących deformację podstawowych jednostek strukturalnych oraz analizę ciągłości podsięci tlenku ołowiu i tlenku bizmutu) doprowadziła do ustalenia związku między szklotwórczą, czy modyfikującą rolą tych tlenków a ich strukturą, co ściśle wiązało się z podatnością rozważanych układów na proces redukcji w atmosferze wodoru.

- **Struktura tlenkowych układów rozrzedzonych i densyfikowanych.**

Opracowana technika symulacji i analizy danych numerycznych układów rozrzedzonych i densyfikowanych pozwoliła na przeprowadzenie symulacji MD krzemianowych układów porowatych i amorficznych wytwarzanych niskotemperaturową techniką zol-żel. Porównanie wyników z danymi doświadczalnymi i strukturami numerycznymi otrzymanymi za pomocą innych procedur zostało przedstawione w pracach [B17, B18].

- **Badania XAFS układów CGGO domieszkowanych metalami ziem rzadkich.**

Kontynuując badania nad strukturą układu CGGO w 2004 roku został zrealizowany projekt pomiarowy "*XAFS Study of Doped CaO-Ga₂O₃-GeO₂ Systems*" (HASYLAB, stacje A1 i E4) poświęcony amorficznym układom CaO-Ga₂O₃-GeO₂ domieszkowanym metalami ziem rzadkich (Ce, Eu, Ho, Er i Nd), które wykazują szczególne właściwości optyczne, znajdując zastosowanie między innymi w technikach laserowych i optoelektronice. Badania te pozwoliły na określenie lokalnej struktury wokół jonów metali ziem rzadkich oraz wpływu tych domieszek na kształt i uporządkowanie otoczenia elementów szklotwórczych (Ge i Ga). Wyniki analizy XAFS zostały opublikowane w pracach [A22, A25] i przedstawione w formie prezentacji plakatowej [P14].

W 2003 roku zostałam zaproszona do współpracy z grupą prof. dr hab. Krystyny Ławniczak-Jabłońskiej, z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie, przy projekcie "*Studies of new phases formation in c-BN ba-*

sed composites with different ceramic additions”, w części związanej z realizacją eksperymentu XAFS w laboratorium HASYLAB (Hamburg, Niemcy). Rezultatem tej współpracy jest praca [A16], w której przedstawiona została analiza sygnałów XANES i pomiarów XPS serii kompozytów zawierających tytan. Szczególne właściwości mechaniczne i fizyczne tych materiałów, głównie ich wyjątkowo duża twardość i odporność na korozję, sprawiły, że stały się one bardzo atrakcyjnym materiałem dla przemysłu lotniczego i jądrowego. Przeprowadzone badania strukturalne pozwoliły na określenie rodzaju i udziału różnych faz w rozważanych kompozytach, stworzenie modelu ich struktury i zobrazowanie rozkładu poszczególnych faz na granulach c-BN.

W 2006 roku otrzymałam roczne stypendium naukowe od Istituto di Struttura della Materia, Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISM CNR, Rzym, Włochy) na udział w projekcie FISIR NOME “*Development of composite proton membranes and of new electrode configurations for polymer electrolyte fuel cells*”, Włoskiego Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego i Nauki. W związku z tym 1 lipca 2006 rozpoczęłam roczny staż naukowy w ISM CNR w Rzymie, w grupie prof. V. Rossi Albertiniego. Przygotowując się do realizacji projektu, jeszcze w marcu 2006 zostałam zaproszona na czteromiesięczny staż na Wydział Chemii Uniwersytetu w Camerino, do laboratorium elektrochemii prof. R. Marassiego. W trakcie stażu miałam okazję zapoznać się z podstawową problematyką związaną z technologią ogniw paliwowych (głównie PEM FC), uczestniczyłam w procesie wytwarzania warstw katalitycznych na elektrody niskotemperaturowych ogniw paliwowych i przeprowadzałam standardowe pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw PEM.

Realizując projekt pracowałam głównie nad możliwością wykorzystania techniki XAFS i XRD do analizy struktury materiału katalitycznego i analizy zmian w nim zachodzących w trakcie pracy ogniwa. Pierwszym wyzwaniem okazało się zaplanowanie eksperymentu i przygotowanie komórki pomiarowej umożliwiającej zebranie danych XAFS bez ingerencji w warunki pracy standardowego ogniwa paliwowego. Rezultatem wstępnych prac były przyznane dwa granty pomiarowe: “*Novel low Pt content fuel cell electrocatalysts investigated by X-ray absorption spectroscopy*” w ESRF (lipiec 2006) i “*Pt cathode electrocatalysts investigated by XAFS in fuel cell working conditions*” w ELETTRA (wrzesień 2006) oraz unikalna komórka pomiarowa PEM FC do realizacji eksperymentu XAFS na pracujących katalizatorach [H₃, H₄] (komórka i stanowisko pomiarowe zaprojektowane i wykonane zostało we współpracy z grupą prof. A. Di Cicco).

Pierwsze badania *ex-situ* i *in situ* dedykowane były katalizatorom zawierającym czystą nanostrukturalną platynę (były to komercyjne katalizatory firmy ETEK). Niemniej jednak zostały również przeprowadzone wstępne pomiary *ex-situ* z katalizatorami bazującymi na nanostopach takich jak PtCo, PtNi i PtAu. Widma XAFS uzyskane w trakcie tych sesji pomiarowych, wsparte pomiarami XRD (Centro Grandi Apparecchiature Uniwersytetu w Camerino, 2006) i analizą zdjęć HRTEM (Institut de Mineralogie et de Physique des Milieux Condenses, Uniwersytetu Pierre e Marie Curie w Paryżu, 2007), pozwoliły na:

- opracowanie metodologii wykorzystania podejścia GNXAS do analizy nanostruktur metalicznej platyny (swobodnej, osadzonej na węglowym podłożu czy znajdującej się w warstwie katalitycznej elektrody), wykluczającej możliwość (przy złożonych i wykazujących duży nieporządek strukturalny układach)

niewłaściwej interpretacji lub nadinterpretację uzyskanych danych XAFS [H1, A24] oraz [R13, W3];

- przetestowanie (w modzie transmisyjnym) komórki FC (EFC-05-02, Electrochem) specjalnie przystosowanej do realizacji eksperymentów XAFS *in situ* [H3];
- przeanalizowanie wpływu niektórych warunków pracy ogniwa paliwowego (temperatura, potencjał pracy katody) na średnią lokalną strukturę Pt w nanokatalizatorach zawierających czystą platynę, widzianą poprzez zmiany w widmach absorpcji promieniowania rentgenowskiego [H5], [R12];
- przeprowadzenie dyskusji na temat czułości metody XAFS przy pomiarach *ex situ* i *in situ* stosując ww. komórkę XAFS FC, wyznaczając obszary jej potencjalnych zastosowań [H1, H5].

Kolejny projekt pomiarowy “*Temperature and potential-dependent structural characteristics of Pt-based fuel cell electrocatalysts investigated by in situ XAS*” (ELETTTRA, luty 2007) poświęcony był głównie katalizatorom z nanostrukturalnym stopem Pt-Co. Wyniki analizy widm XAFS tych katalizatorów zmierzone *ex situ* i w trakcie ich pracy w ogniwie paliwowym PEM, wsparte wynikami XRD i analizą obrazów HRTEM, zostały przedstawione w pracach [H2, H7, A26] oraz w formie kilku prezentacji plakatowych [P15, P16, P18, P20]. Tematyce tej poświęcona była również jedna praca doktorska, której jestem współpromotorem (2010) oraz jedna praca magisterska, której jestem promotorem (2014, w trakcie realizacji).

Rezultaty uzyskane w dwóch pierwszych projektach pomiarowych poświęconych nanostrukturalnej platynie otworzyły drogę do badań strukturalnych nad nowymi obiecującymi katalizatorami wytworzonymi przez grupę prof. R. Marassiego. Katalizatory te charakteryzowała skrajnie niska zawartość platyny (poniżej $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$) i wykorzystanie porowatej matrycy soli heteropolikwasu ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ lub $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) jako nośnika metalicznych nanocząstek Pt. Takim właśnie katalizatorom poświęcony był kolejny projekt pomiarowy: “*Novel Pt-Cs-W electrocatalysts for PEM fuel cell investigated by in situ X-ray absorption spectroscopy*” (ESRF, czerwiec 2007). Projekt okazał się ciekawym wyzwaniem eksperymentalnym (pomiar *in situ* w modzie fluorescencyjnym i transmisyjnym, bliskość krawędzi absorpcji Pt i W), jak również dostarczył wielu interesujących wyników związanych ze strukturą nanocząstek Pt i samej matrycy, która okazała się być elementem wspomagającym przebieg reakcji redukcji tlenu [H4, A27]. Wyniki analizy widm XAFS nanostrukturalnej platyny osadzonej w porowatej matrycy soli heteropolikwasu, pracującej w ogniwie paliwowym PEM prezentowałam również w formie dwóch zaproszonych wykładów [W3, W4] i trzech prezentacji plakatowych [P17, P25, P27]. Tematyce tej poświęcona była również jedna z wypromowanych przeze mnie prac magisterskich (2011) [P22].

Prace nad tematyką projektu FISR NUME kontynuowałam jeszcze w trakcie ośmiomiesięcznego stażu na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Camerino na przełomie 2007 i 2008 roku biorąc między innymi udział w długoterminowym projekcie pomiarowym “*Local structure and transitions in nanostructured matter under non-standard conditions*” (sesje pomiarowe na synchrotronie ELETTTRA we wrześniu 2007 oraz kwietniu 2008 poświęcone były nanostrukturalnym katalizatorom). Wówczas to zaczęłam zajmować się jeszcze jednym ważnym zagadnieniem warunkującym powszechne zastosowanie ogniw paliwowych PEM w urządzeniach przenośnych i transportowych, a mianowicie stabilnością materiału katalitycznego i jego odpornością na proces degradacji. Do badania mechanizmów “starzenia” się i wpływu czasu pracy

na strukturę nanokatalizatorów przy cyklicznie zmieniającym się obciążeniu ogniwa zastosowane zostały standardowo metody XRD i HRTEM, jak również zagadnieniu temu poświęcone były dwa projekty pomiarowe XAS: *“Degradation mechanism of novel carbon and heteropolyacids salts supported fuel cell cathode catalysts: effect of ageing on the microstructure”* i *“PtCo structural changes in nanostructured catalysts supported on porous heteropoly compound for PEM fuel cell: in situ study”* (ESRF, czerwiec 2009). Efektem pracy nad tą tematyką są na razie dwie publikacje [H6, H8], wykład zaproszony [W5] i dwie prezentacje plakatowe [P19, P26]. Tematyce tej poświęcona była również jedna z wypromowanych przeze mnie prac magisterskich (2011) [P23].

W latach 2007-2008 brałam udział w dwóch projektach pomiarowych: *“Structural anomalies and phase transitions in deeply undercooled nanosized and bulk bismuth”* (ESRF, marzec, maj 2007) i *“Local structure and transitions in nanostructured matter under non-standard conditions”* (ELETTRA, listopad 2008), dedykowanych niestandardowym eksperymentom XAS. Pierwszy eksperyment łączył pomiary SEXAD, XAFS i EDXRD w zastosowaniu do nanostrukturalnego bizmutu, w drugim realizowane były pomiary XAFS w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, którym poddawane były nanostruktury Bi i Pb.

W roku 2009 zaczęłam zajmować się zagadnieniem analizy struktury w układach cienkowarstwowych za pomocą metody XAFS. W szczególności zajęłam się badaniem struktury w cienkich warstwach wytwarzanych techniką zol-żel, w których na skutek procesu azotowania formuje się struktura granulasta zawierająca fazę nadprzewodzącą. Wspólnie z dr inż. B. Kościelską z KFCS WFTiMS PG, która opracowała technikę wytwarzania i modyfikacji takich warstw oraz przebadala je pod kątem właściwości elektrycznych, przygotowałam dwa projekty: *“Superconducting properties and Nb local structure correlation in NbN-SiO₂ sol-gel derived thin film”* i *“Superconducting properties and vanadium local structure correlation in VN-SiO₂ sol-gel derived thin film”*, na które zostały przyznane granty pomiarowe odpowiednio przez laboratorium synchrotronowe HASYLAB (maj 2010) i ELETTRA (lipiec 2010). Efektem pracy nad tą tematyką są trzy publikacje [A28, A29, A30] i dwie prezentacje plakatowe [P21, P24].

Kontynuując prace nad nanostrukturami pełniącymi funkcję katalizatorów w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych w 2013 roku w ramach projektu NAMED-PEM *“Advanced nanocomposite membranes and innovative electrocatalysts for durable polymer electrolyte membrane fuel cells”*, wspólnie z grupą dr F. Nobili (Chemistry Department, Camerino University) rozpoczęłam badania nad materiałami katalitycznymi nie zawierającymi platyny, które wykazywałyby porównywalne lub lepsze właściwości katalityczne, niż te na bazie czystej platyny i jednocześnie posiadały większą stabilność strukturalną. Bardzo obiecujące elektrochemicznie (pomiary RDE) okazały się katalizatory zawierające nanostruktury Fe osadzone na węglu i uzyskane na drodze wysokotemperaturowego azotowania organicznych prekursorów (glukozy lub fruktozy). Dlatego też nasze badania strukturalne (XRD, TEM, SEM) skupiły się na tej grupie katalizatorów (pokazując zróżnicowanie w skali makro i obecność różnych faz żelaza, w zależności od użytego prekursora organicznego) i im poświęcony był projekt pomiarowy: *“The local structure and role of transition metal in Pt-free nitrogen-modified carbon-based electrocatalysts for Direct Hydrogen Fuel Cells: XAFS study”* (ELETTRA, maj 2014). Projekt ten dedykowany był jednocześnie zagadnieniom stabilności ww

katalizatorów, pracujących zarówno pod stałym jak i zmiennym obciążeniem.

W 2013 roku zostałam również zaproszona przez prof. A. Di Cicco do udziału w projekcie FP7-ENERGY “*Stable Interfaces for Rechargeable Batteries*” (SIRBATT). Celem prac grupy badawczej kierowanej przez prof. A. Di Cicco jest wykorzystanie technik spektroskopowych do ustalenia zmian jakie pojawiają się w strukturze na poziomie atomowym w formującej się w trakcie pracy baterii litowej cienkiej warstwy granicznej pomiędzy grafitową anodą i elektrolitem (SEI - solid electrolyte interphase). Planowane zastosowanie techniki XAS w m.in. powierzchniowo-czulym modzie pomiarowym (surface-XAS, RefEXAFS lub GIXAS) w połączeniu z pomiarami XPS (SOXPES, HAXPES i ARXPS) realizowanymi *ex situ* i *in situ*, może stać się źródłem ważnych danych dających wgląd w dynamikę formowania się SEI i czasową ewolucję jej struktury, czyli w podstawowe czynniki determinujące wydajność i “żywość” tego typu baterii. Pierwszy projekt pomiarowy, na który został przydzielony czas w laboratorium synchrotronowym ELETTRA (BEAR beamline, lipiec 2014) “*Sputtering free cross section of lithium electrolyte anodes interfaces*” poświęcony jest pomiarom widm NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, pomiary realizowane w zakresie miękkiego promieniowania X) na krawędzi K Li, C, F i O oraz na krawędziach L tytanu w modach fluorescencyjnym, TEY (Total Electron Yield) i AEY (Auger Electron Yield). Analiza widm pozwoli na określenie profilu rozkładu poszczególnych składników SEI w kolejnych etapach jego reakcji.

Ponadto, od marca 2014 biorę aktywny udział jako członek Management Committee w akcji COST MP1306 *Modern Tools for Spectroscopy on Advanced Materials: an European Modelling Platform*.

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych byłam współautorką 27 prac naukowych [H1–H8, A16–A31, B17–B19] (wszystkie ukazały się w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym), jednego rozdziału w opracowaniu książkowym [B21] (zajmowałam się również redakcją techniczną tego opracowania) i jednego raportu wewnętrznego IMP PAN [B20]. Uczestniczyłam w 19-tu międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, na których wygłosiłam łącznie 5 wykładów zaproszonych, 3 referaty i zaprezentowałam 16 plakatów. W tym też okresie wygłosiłam pięć seminariów naukowych:

- 2005 - Wydział FTiMS, Politechnika Gdańska: *Nanostruktury metaliczne w szklach tlenkowych*;
- 2006 - Wydział Fizyki, Uniwersytet w Camerino, Włochy: *Structure of partially reduced bismuth-silicate glasses: combined EXAFS and MD study*;
- 2008 - Instytut Fizyki, PAN, Warszawa: *Badania XAFS nanostrukturalnej platyny w warunkach pracy ogniwa paliwowego PEM*;
- 2008 - Wydział Fizyki, Uniwersytet w Białymstoku: *Badania XAFS nanostrukturalnej platyny w warunkach pracy ogniwa paliwowego PEM*;
- 2009 - Wydział FTiMS, Politechnika Gdańska: *Lokalna struktura nano-platyny: badania XAFS realizowane w warunkach pracy polimerowego ogniwa paliwowego*.

Ponadto, byłam współpromotorem jednej pracy doktorskiej (Uniwersytet w Camerino, Włochy – Załącz-

nik 3), promotorem sześciu prac magisterskich (jedna w trakcie realizacji) i opiekunem czterech prac inżynierskich (dwie w trakcie realizacji). Zrecenzowałam jeden projekt NCN, ponad 30 prac naukowych przesłanych do czasopism o zasięgu międzynarodowym, cztery prace magisterskie i liczne projekty inżynierskie realizowane na WFTiMS PG.

Brałam i nadal biorę udział w 3 projektach badawczych (dwa włoskiego Ministerstwa Szkolnictwa Wyższego i Nauki: FISIR NUME i NAMED-PEM oraz jeden FP7-ENERGY: SIRBATT) i w 13 projektach pomiarowych realizowanych w laboratoriach synchrotronowych ESRF (Grenoble, Francja), HASYLAB (Hamburg, Niemcy), ELETTRA (Triest, Włochy) – w sześciu byłam głównym projektodawcą i kierownikiem projektu.

6. Wykaz pozostałych opublikowanych prac naukowych

A) Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych

- [A1] Trzebiatowski K, Witkowska A and Murawski L 2000 Granular structure in reduced lead-silicate and bismuth-silicate glasses, *Molecular Physics Reports* **27** 115-121
- [A2] Witkowska A, Rybicki J, Trzebiatowski K, Di Cicco A and Minicucci M 2000 Influence of hydrogen reduction on the structure of PbSiO₃ glass: an EXAFS study, *J. Non-Cryst. Solids* **276** 19-26
- [A3] Trzebiatowski K, Witkowska A and Klimczuk T 2000 Influence of the reduction process on the structure and properties of bismuth-silicate glasses, *Optica Applicata* **30** (4) 677-683
- [A4] Padlyak B, Mudry S, Halchak W, Korolyshyn A, Rybicki J and Witkowska A 2000 Structure of the CaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses: an X-ray and Molecular Dynamics study, *Optica Applicata* **30** (4) 691-699
- [A5] Rybicki J, Witkowska A, Chybicki M, Mancini G and Feliziani S 2000 The structure of rarefied lead-germanate glasses: a Molecular Dynamics study, *Optica Applicata* **30** (4) 701-707
- [A6] Witkowska A, Rybicki J and Feliziani S 2000 Metal Atom clustering in reduced lead-, bismuth- and antimony-silicate glasses: a comparative Molecular Dynamics study, *Optica Applicata* **30** (4) 685-689
- [A7] Witkowska A, Rybicki J, Boško J and Feliziani S 2001 A Molecular Dynamics study of lead-bismuth-silicate glasses, *IEEE Trans. Dielectrics and Electrical Insulation* **8** 385-389
- [A8] Rybicki J, Rybicka A, Witkowska A, Bergmański G, Di Cicco A, Minicucci M and Mancini G 2001 The structure of lead-silicate glasses: Molecular Dynamics and EXAFS studies, *J. Phys. CM* **13** 9781-9797
- [A9] Di Cicco A, Minicucci M, Principi E, Witkowska A, Rybicki J and Laskowski R 2002 Testing interaction models by using x-ray absorption spectroscopy: solid Pb, *J. Phys. CM* **14** 3365-3382
- [A10] Witkowska A, Rybicki J and Di Cicco A 2002 EXAFS analysis of bismuth atom neighbourhood in reduced bismuth silicate glass, *Phys. Chem. Glasses* **43C** 124-127
- [A11] Witkowska A, Rybicki J, Murawski L and Di Cicco A 2002 The bismuth atom neighbourhood in bismuth-silicate glasses from X-ray absorption experiment, *Molecular Physics Reports* **36** 133-139
- [A12] Trzebiatowski K, Kusz B, Lizak W and Witkowska A 2002 Electrical conductivity of reduced lead-germanate glasses, *Molecular Physics Reports* **36** 183-187
- [A13] Rybicki J, Witkowska A, Boško J, Bergmański G, Mancini G and Feliziani S 2002 Computer study of lead-germanium alloy formation in over-reduced lead-germanate glass, *Molecular Physics Reports* **36** 48-52
- [A14] Chelstowski D, Witkowska A, Rybicki J, Padlyak B, Trapananti A and Principi E 2003 The EXAFS study of glasses of the CaO-Ga₂O₃-GeO₂ system, *Optica Applicata* **33** (1) 125-132

- [A15] Szaniawska K, Murawski L, Rybicki J, Witkowska A and Walewski M 2003 Gel-glass transition in silica and nitrided silica aerogel - experiment and computer modelling, *Optica Applicata* **33** (1) 75–81

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

- [A16] Piskorska E, Lawniczak-Jablonska K, Demchenko i N, Minikayev R, Benko E, Klimczyk P, Witkowska A, Welter E and Heinonen M 2004 Characterization of the c-BN/TiC, Ti₃SiC₂ systems by element selective spectroscopy, *J. Alloys and Compounds* **382** (1-2) 187–194
- [A17] Witkowska A, Rybicki J and Di Cicco A 2005 Structure of partially reduced xPbO (1-x)SiO₂ glasses: combined EXAFS and MD study, *J. Non-Cryst. Solids* **351** (5) 380-393
- [A18] Witkowska A, Rybicki J and Di Cicco A 2005 Structure of partially reduced BSO glasses: EXAFS and MD study, *J. Alloys and Compounds* **401** (1-2) 135-144
- [A19] Witkowska A, Rybicki J, Trapananti A, Principi E and Di Cicco A 2005 Confined lead nanogranules investigated by X-ray absorption spectroscopy, *Physica Scripta* **T115** 474-476
- [A20] Witkowska A, Madecka A, Trzebiatowski K, Dziedzic J and Rybicki J 2006 EXAFS analysis of local neighbourhood of Pb atoms in lead-germanate glasses, *Reviews on Advanced Materials Science* **12** (2) 112-119
- [A21] Witkowska A, Sikora B, Trzebiatowski K and Rybicki J 2006 Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis, *J.Non-Cryst. Solids* **352** (40-41) 4356-4361
- [A22] Witkowska A, Padlyak B and Rybicki J 2006 Influence of the rare-earth impurities on the Ga and Ge local structure in the Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ glass, *J.Non-Cryst. Solids* **352** (40-41) 4346–4350
- [A23] Witkowska A, Rybicki J, De Panfilis S and Di Cicco A 2006 The structure of liquid lead: EXAFS and MD studies, *J.Non-Cryst. Solids* **352** (40-41) 4351-4355
- [A24] Witkowska A, Principi E, Di Cicco A and Marassi R 2007 Advanced XAS analysis for investigating fuel cell electrocatalysts, *Proc. Conf. XAFS13* (B. Hedman and P. Pianetta, Eds), Stanford, AIP Proceedings series, AIP **882** 684-686
- [A25] Witkowska A, Padlyak B, Rybicki J 2008 An EXAFS Study of the Local Structure of Rare-Earth Luminescence Centres in the Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ glass, *Optical Materials* **30** (5) 699-702
- [A26] Greco G, Witkowska A, Soldo Y, Larquet E, Menguy N, Cognigni A, Minicucci M, Principi E and Di Cicco A 2009 Study of the atomic structure and morphology of the Pt₃Co nanocatalyst, *J. Phys.: Conference Series* **190** 012168
- [A27] Principi E, Witkowska A and Di Cicco A 2009 Local atomic order in low Pt-content nanocatalysts investigated in situ by XAS, *J. Phys.: Conference Series* **190** 012173
- [A28] Yuzepovich O I, Bengus S V, Kościńska B and Witkowska A 2010 Superconductivity of 80NbN-20SiO₂ granular films, *Low Temperature Physics* **36** (12) 1058–1063

- [A29] Kościelska B, Yuzepovich O I, Bengus S V and Witkowska A 2010 Superconducting properties of NbN-SiO₂ sol-gel derived thin films *Acta Physica Polonica A* 118 (2) s. 333-335
- [A30] Witkowska A and Kościelska B 2012 XAFS investigations of nitrated NbN-SiO₂ sol-gel derived films, *J. Non-Cryst. Solids* **358** 969-974
- [A31] Ali M, Witkowska A, Abbas M, Gunnella R and Di Cicco A 2014 Evolution of the nanostructure of Pt and Pt-Co PEM FC electrocatalysts at successive degradation stages probed by X-ray Photoemission, *J. Power Sources* (submitted)

B) Monografie i publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie JCR

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych

- [B1] Witkowska A, Barczyński R J and Rybicka A 1997 Structural modelling of amorphous vanadium pentoxide, *TASK Quarterly* **1** 38-47
- [B2] Witkowska A, Laskowski R, Barczyński R J, Rybicka A and Chybicki M 1997 Molecular dynamics study of α -V₂O₅ structure, *Proc. of the 4-th Int. Conf. on Intermolecular Interaction in Matter*, Gdansk'97, pp. 50-55
- [B3] Witkowska A, Rybicki J and Mancini G 1998 The influence of the hydrogen reduction process on the structure of bismuth-silicate glasses. A molecular dynamics study, *Ceramics* **57** 147-156
- [B4] Trzebiatowski K, Witkowska A and Chybicki M 1998 Preparation and modification of granular structures in bismuth doped silicate-borate glass, *Ceramics* **57** 157-163
- [B5] Rybicki J, Rybicka A, Witkowska A, Trzebiatowski K, Laskowski R and Boško J 1998 Computer investigation of diluted random granular systems, *Characterization and Applications of Dielectric Materials*, Włochowicz A (ed.), SPIE **37DP** 207-213
- [B6] Rybicki J, Trzebiatowski K, Witkowska A and Feliziani S 1998 Temperature dependence of the electrical conductivity in glasses with two types of hopping centres, *Proc. of the Inter. Symp. on Trends in Continuum Physics*, August 17-20 1998, Poznan, World Scientific pp. 307-314
- [B7] Witkowska A, Rybicki J, Laskowski R, Mancini G, Feliziani S and Alda W 1999 Short- and medium-range order in bismuth-silicate glasses: a molecular dynamics study, *TASK Quarterly* **3** 239-254
- [B8] Witkowska A, Rybicki J, Trzebiatowski K, Di Cicco A and Minicucci M 1999 Pb atom neighbourhood in lead-silicate glasses: an EXAFS study, *Proc. of the 5-th Int. Conf. on Intermolecular Interaction in Matter*, Lublin'99, pp.42-47
- [B9] Rybicka A, Rybicki J, Witkowska A, Feliziani S and Mancini G 1999 The structure of the first co-ordination shell of Pb atoms in lead-silicate glasses: a molecular dynamics study, *Computational Methods in Science and Technology* **5** 67-74

- [B10] Witkowska A, Rybicki J, Białoskórski M, Mancini G and Feliziani S 2000 The structure of bismuth-silicate and bismuth-germanate glasses: a molecular dynamics study, *Proc. of the SGI Users' Conference*, Cracow 2000, pp. 215-224
- [B11] Trzebiatowski K, Kusz B, Witkowska A, Lizak W and Porala B 2000 Modification of some properties of bismuth-silicate and bismuth-germanate glasses by annealing in hydrogen atmosphere, *i Pomorska Konferencja Naukowa, Inżynieria Materiałowa*, Gdansk, pp. 234-240 (in Polish)
- [B12] Rybicki J, Witkowska A, Bergmański G, Boško J, Mancini G and Feliziani S 2001 The structure of rarefied and densified PbGeO₃ and PbGeO₂ glasses: A Molecular Dynamics study, *Computational Methods in Science and Technology* **7** (1) 91-112
- [B13] Witkowska A, Rybicki J, Trzebiatowski K, Kusz B, Murawski L and Bergmański G 2001 The structure of hydrogen-reduced germania via computer simulation, *Proc. of the 8-th Workshop of PTSK*, Gdansk 2001, vol. 8, pp. 427-433
- [B14] Witkowska A, Murawski L and Bergmański G 2002 A Molecular Dynamics study of the influence of chemical reduction on the structure of amorphous germania, *TASK Quarterly* **6** (2) 273-281
- [B15] Boško J, Rybicki J, Witkowska A and Principi E 2002 A Comparison between the MD- and EXAFS-extracted Structural Data for Ternary RbBr_{1-x}I_x, *Comput. Meth. Sci. Technol.* **8** (2) 7-12
- [B16] Rybicki J, Witkowska A, Bergmański G, Mancini G and Feliziani S 2003 The Structure of Pb-PbO-SiO₂ Glass via Molecular Dynamics Simulation, *TASK Quarterly* **7** 243-256

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

- [B17] Bergmański G, Białoskórski M, Rychcik-Leyk M, Witkowska A, Rybicki J, Frigio S and Feliziani S 2004 The Structure of Rarefied and Densified PbSiO₃ Glass: a Molecular Dynamics Study, *TASK Quarterly* **8** (3) 391-410
- [B18] Chomenko K, Bergmański G, Białoskórski M, Rychcik-Leyk M, Feliziani S, Frigio S, Witkowska A and Rybicki J 2004 The structure of porous and spontaneously densified amorphous PbSiO₃: a Molecular Dynamics study, *Computational Methods in Science and Technology* **10** (1) 21-38
- [B19] Walentynowicz A, Witkowska A, Białoskórski M, Rybicki J and Feliziani S 2004 Molecular Dynamics study of short and medium range order in modified BGO glasses, *Computational Methods in Science and Technology* **10** (2) 203-218
- [B20] Rybicki J, Witkowska A and Bialoskorski M 2004 *The influence of argon and nitrogen inert gases' presence in water vapor on the rate of condensation: molecular-dynamic simulations and analysis of their results*, Internal Report 4721/04, IMP PAN, Gdansk (in Polish) pp. 1-52
- [B21] Filipponi A, Di Cicco A, Trapananti A, Principi E, Minicucci M, Witkowska A 2009 *GNXAS extended suite of programs for advanced x-ray absorption data-analysis: methodology and practice*, TASK Publishing, Gdansk, Poland, ISBN 978-83-908112-8-4

C) Aktywny udział w międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych oraz publikacje w materiałach konferencyjnych

[W] – wykład zaproszony; [R] – wystąpienie ustne; [P] – prezentacja posterowa.

Przed uzyskaniem stopnia doktora nauk fizycznych

- [P1] Witkowska A, Laskowski R, Barczynski R J, Rybicka A, Chybicki M 1997 *Molecular dynamics study of α -V₂O₅ structure*, 4th International Conference on Intermolecular Interaction in Matter, 1997, Gdańsk, Abstract Book p.67
- [R1] Witkowska A, Rybicki J, Mancini G, Feliziani S 1998 *The Influence of the Hydrogen Reduction Process on the Structure of Bismuth-Silicate Glasses: a Molecular Dynamics Study*, 4th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, PGL'98, 2-5 October 1998, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)
- [P2] Trzebiatowski K, Witkowska A, Chybicki M 1998 *Preparation and Modification of Granular Structure in Bismuth Doped Silicate-Borate Glass*, 4th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, PGL'98, 2-5 October 1998, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)
- [R2] Witkowska A, Rybicki J 1998 *Ab-initio calculations and classical molecular dynamics study of vanadium pentoxide structure*, National Meeting of MSI Products Users, June 9-10, 1998, Warszawa, Abstract Book (no pagination)
- [R3] Witkowska A, Rybicki J 1999 *Phase separation in reduced bismuth-silicate glasses: MD results*, 6th Workshop of P'TSK, 25-27 July, 1999, Białystok, Białowieża, Abstract Book p. 88
- [R4] Witkowska A, Di Cicco A 1999 *EXAFS analysis of lead atom neighbourhood in lead-silicate glasses*, 5th International Conference on Intermolecular Interaction in Matter, 2-4 September 1999, Lublin, Abstract Book O-05
- [P3] Witkowska A, Rybicki J, Mancini G, Feliziani S 1999 *The structure of bismuth-silicate glasses: some preliminary molecular dynamic results*, 5th International Conference on Intermolecular Interaction in Matter, 2-4 September 1999, Lublin, Abstract Book P-25
- [P4] Trzebiatowski K, Witkowska A, Rybicki J 2000 *Electrical Conductivity of Surface-Modified Bismuth-Silicate Glasses*, 6th International Conf. on Dielectric and Related Phenomena, DRP 2000, 6-10 September 2000, Spala, Abstract Book p.165
- [R5] Witkowska A, Trzebiatowski K 2000 *Influence of the reduction process on the structure and properties of bismuth-silicate glasses*, 5th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, 14-18 September 2000, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)
- [P5] Witkowska A, Rybicki J, Padlyak B 2000 *Structure of the CaO-Ga₂O₃-GeO₂ glasses: an X-ray and Molecular Dynamics study*, 5th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, 14-18 September 2000, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)

- [P6] Witkowska A, Rybicki J 2000 *The structure of rarefied lead-germanate glasses: a Molecular Dynamics study*, 5th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, 14-18 September 2000, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)
- [R6] Witkowska A, Rybicki J, Białoskórski M, Mancini G, Feliziani S 2000 *The structure of bismuth-silicate and bismuth-germanate glasses: a molecular dynamics study*, SGI Users' Conference, 2000, Kraków
- [R7] Witkowska A, Rybicki J 2000 *Separacja faz w wybranych szklach tlenkowych*, i National Symposium "MD Simulations in Poland", 28-30 September 2000, Gdańsk, Abstract Book K-2
- [P7] Witkowska A, Laskowski R, Rybicki J 2000 *Testowanie modeli oddziaływań w stałym ołowiu: MD i EXAFS*, i National Symposium "MD Simulations in Poland", 28-30 September 2000, Gdańsk, Abstract Book P-16
- [P8] Witkowska A, Rybicki J, Di Cicco A 2001 *EXAFS Analysis of Bismuth atom neighbourhood in bismuth silicate glasses*, XIX International Congress on Glass, ICG'2001, 1-7 July, 2001, Edinburgh, Scotland, Abstract Book p. 832
- [R8] Witkowska A, Rybicki J, Trzebiatowski T, Kusz B and Murawski L 2001 *The structure of hydrogen-reduced germania via computer simulation*, 8th Workshop of P'TSK, 30 August - 1 September, 2001, Gdańsk, Abstract Book p. A76
- [P9] Witkowska A, Rybicki J, Mancini G, Feliziani S 2001 *MD Study of Heavy Metal Atoms (Pb, Bi, Sb) clustering in hydrogen reduced silicate glasses*, Europhysics Conference on Computational Physics (CCP'2001), 5-8 September 2001, Aachen, Germany, Abstract Book p. B46
- [R9] Witkowska A, Rybicki J, Di Cicco A 2001 *The bismuth atom neighbourhood in bismuth-silicate glasses from X-ray absorption experiment*, 6th International Conference on Intermolecular Interaction in Matter, 10-13 September, 2001, Gdansk, Abstract Book p. O5
- [P10] Witkowska A, Rybicki J, Bergmanski G, Feliziani S 2001 *Computer Study of Lead-Germanium Alloy Formation in Over-Reduced Lead-Germanate Glass*, 6th International Conference on Intermolecular Interaction in Matter, 10-13 September, 2001, Gdansk, Abstract Book p. P37
- [R10] Witkowska A, Rybicki J, Padlyak B 2002 *The EXAFS study of glasses of the CaO-Ga₂O₃-GeO₂ system*, 6th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, 22-26 September 2002, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)
- [P11] Witkowska A, Rybicki J, Bergmanski G, Szaniawska K 2002 *Gel-glass transition in silica and nitrated silica aerogel - experiment and computer modelling*, 6th Seminar on Porous Glasses - Special Glasses, 22-26 September 2002, Szklarska Poręba, Abstract Book (no pagination)

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk fizycznych

- [P12] Witkowska A, Rybicki J, Trapananti A, Principi A, Di Cicco A 2003 *Confined Lead Nanogranules*

- Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy*, 12th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS 12), 22-27 June 2003, Malmö, Sweden, Abstract Book p. 167
- [P13] Witkowska A, Rybicki J, Trapananti A, Principi A, Di Cicco A 2003 *Confined Lead Nanogranules Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy*, XXXVII Zjazd Fizyków Polskich, 15-18 września 2003, Gdańsk, Abstract Book p. 241
- [R11] Witkowska A, Rybicki J, Di Cicco A 2004 *Structure of Partially Reduced Bismuth-Silicate Glasses: a combined EXAFS and MD Study*, 7th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS 2004), 8-13 June 2004, Zakopane, *Bulletin of the Polish Synchrotron Radiation Society* **3** (1-2) 65
- [W1] Witkowska A, Madecka A, Rybicki J 2005 *Pb atom neighbourhood in lead-germanate glasses determined from EXAFS and MD simulations*, 2nd Workshop on Functional Materials FMA'05, 25-30 September 2005, Athens, Greece, Abstract Book (no pagination)
- [P14] Witkowska A, Padlyak B 2005 *Influence of the rare-earth impurities on the Ga and Ge local structure in the $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ glass*, Int. Conf. on Physics of Disordered Systems, 18-21 September 2005, Gdańsk-Sobieszewo, Abstract Book p. P05
- [P15] Principi E, Di Cicco A, Witkowska A, Marassi R, Dsoke S, Nobili F 2007 *Performance of a fuel cell optimized for in situ XAFS experiments: PtCo cathode electrocatalyst*, 3rd Int. Conf. on Polymer Batteries and Fuel Cells, 11-15 June 2007, Rome, Italy, Abstract Book (no pagination)
- [R12] Witkowska A, Principi E, Di Cicco A, Dsoke S, Marassi R, Olivi L, Rossi Albertini V 2007 *In situ XAS fuel cell measurements and analysis of a nano-structured Pt cathode electrocatalyst*, 4th Int. Workshop on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'07, 1-6 September 2007, Gdańsk-Jelitkowo-Hel, Abstract Book p. O-05
- [W2] Witkowska A 2007 *EXAFS - sonda lokalnej struktury układów nieuporządkowanych*, 7th National Symposium of Synchrotron Radiation Users, 24-26 September 2007, Poznań, *Synchrotron Radiation in Natural Science* **6** (1-2) 10
- [R13] Witkowska A, Di Cicco A, Principi E, Dsoke S, Marassi R 2008 *Local Ordering of Nano-structured Pt Probed by Multiple-scattering XAFS*, XVI SILS (Società Italiana Luce di Sincrotrone) National Meeting, June 26-28 2008, Palermo, Italy, Abstract Book (no pagination)
- [W3] Witkowska A, Principi E, Di Cicco A, Marassi R 2009 *Nano-structured Pt-based Catalysts for Fuel Cell Applications Probed by in situ XAFS*, 14th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure, XAFS14, 26-31 July 2009, Camerino, Italy, Abstract Book p. 95
- [P16] Greco G, Witkowska A, Soldo Y, Abbas M, Ali M, Gunnella R, Di Cicco A 2009 *Study of electrocatalysts atomic structure for application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*, 14th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure, XAFS14, 26-31 July 2009, Camerino, Italy, Abstract Book p.267
- [P17] Principi E, Witkowska A, Dsoke S, Marassi R, Di Cicco A 2009 *A XAS study of a low-Pt content electrocatalyst operating in a PEM fuel cell*, 14th Int. Conf. on X-ray Absorption Fine Structure, XAFS14, 26-31 July 2009, Camerino, Italy, Abstract Book p. 277

- [P18] Witkowska A, Greco G, Moretti A, Giuli G, Marassi R 2009 *Structure vs catalytic activity in carbon supported Pt-based catalysts*, Joint Conferences on Advanced Materials: Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'09) and Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (IMIM'09) 27-30 September 2009, L'Aquila/Sulmona, Italy, Abstract Book p. 283
- [P19] Greco G, Witkowska A, Dsoke S, Di Cicco A, Cognigni A, Menguy N, Guigner J-M 2009 *Atomic structure stability of Pt-Co electrocatalysts in PEM Fuel Cell subjected to ageing process*, Intermolecular and Magnetic Interactions in Matter (IMIM'09) 27-30 September 2009, L'Aquila/Sulmona, Italy, Abstract Book p. 185
- [P20] Witkowska A, Greco G, Moretti A, Giuli G, Marassi R 2010 *Structure and electrochemical activity of carbon supported PtCo catalysts*, 5th Int. Conf. on Physics of Disordered Systems'10, 23-27 May 2010, Gdańsk-Sobieszewo, Abstract Book p. 183
- [W4] Witkowska A 2010 *XAFS - skuteczne narzędzie badania wydajności i stabilności strukturalnej nanokatalizatorów w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych*, Drugie Warsztaty Nanotechnologiczne, PoWieFoNa'2010, 27-29 czerwca 2010, Zielona Góra, Abstract Book p. 33
- [W5] Witkowska A, Greco G, Dsoke S, Principi E, Di Cicco A, Marassi R 2010 *Structure and structural degradation of Pt and PtCo nano-catalysts supported on carbon during PEM fuel cell operation: in situ XAFS*, Joint Conferences on Advanced Materials: Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'10), TRECOP 2010 and Auxetics 2010, 16-23 July 2010, Malta-Gozo, Abstract Book p. 154
- [P21] Witkowska A, Kościelska B 2010 *XAS Investigations of Nitrided NbN-SiO₂ Sol-Gel Derived Films*, Joint Conferences on Advanced Materials: Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'10), TRECOP 2010 and Auxetics 2010, 16-23 July 2010, Malta-Gozo, Abstract Book p. 87
- [P22] Barnik A, Witkowska A, Dsoke S, Marassi R 2011 *Wpływ procedury przygotowania katalizatora Pt-Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ na strukturę nano-cząstek platyny*, V Krajowa Konferencja Nanotechnologii, NANO2011, 3-7 lipiec 2011, Gdańsk, Abstract Book p. 101
- [P23] Grzelak A, Witkowska A, Greco G, Moretti A, Marassi R, Di Cicco A 2011 *Analiza XAFS degradacji struktury nanokatalizatora Pt_{3±δ}Co/C w trakcie jego pracy w PEM FC*, V Krajowa Konferencja Nanotechnologii, NANO2011, 3-7 lipiec 2011, Gdańsk, Abstract Book p. 130
- [P24] Witkowska A, Kościelska B, Wicikowski L 2011 *Vanadium local structure in VN-SiO₂ sol-gel derived thin films*, Joint Conferences on Advanced Materials: Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'11), IMIM'11 and Auxetics'11, 6-9 September 2011, Szczecin, Abstract Book p. 189
- [P25] Witkowska A, Dsoke S, Marassi R, Di Cicco A 2012 *Platinum nano-particles embedded in acidic cesium or rubidium salts matrices: XAS study*, 9th Conf. on Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'12), 23-27.09.2012, Aegina Island, Greece, Abstract Book p. 98
- [P26] Witkowska A, Greco G, Dsoke S, Marassi R, Di Cicco A 2012 *Structural change of carbon supported Pt nanocatalyst subjected to a step-like potential cycling in Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, 12th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials, NCM12, 7-12 July 2013, Riva del Garda (Trento), Italy, Abstract Book p. 180

- [P27] Witkowska A, Dsoke S, Marassi R, Di Cicco A 2014 *Nano-structured Pt embedded in the acidic salts of heteropolymolybdate matrices: MS XAFS study*, 12th Int. School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS 2014), 15-20 June 2014, Warsaw, *Bulletin of Polish Synchrotron Radiation Society* **13** (1-2) 104

Agnieszka Witkowska