



AGH

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Dr hab. Andrzej Budziak
Akademia Górniczo - Hutnicza
im. Stanisława Staszica
w Krakowie

Kraków, 19.07.2023

Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Marii Baran p.t.:

„Wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa mechaniczna synteza wodorków na bazie magnezu”

Celem pracy doktorskiej mgr inż. Agaty Marii Baran było zbadanie wpływu temperatury procesu reaktywnego mielenia na szybkość reakcji tworzenia binarnego wodorku magnezu oraz potrójnych wodorków na bazie magnezu i metali przejściowych na przykładzie Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 , Mg_2FeH_6 . Cel umotywowano postawioną wcześniej hipotezą badawczą, według której proces mechanochemicznej syntezy wodorków powinien zachodzić efektywniej wraz ze wzrostem temperatury substratów, z uwagi na jej silny wpływ na procesy dyfuzyjne. Do realizacji postawionego zadania Doktorantka wykorzystwała skonstruowany w Instytucie Inżynierii Materiałowej Wojskowej Akademii Technicznej nowatorską aparaturę do syntezy próbek opartą na mieleniu reaktywnym z rejestracją ciśnienia wodoru i kontrolą temperatury.

Doktorantka przeprowadziła badania właściwości fizykochemicznych otrzymanych wodorków, które obejmowały:

- morfologię i skład chemiczny za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej z detektorem EDS,
- rozkład granulometryczny przy użyciu analizatora wielkości cząstek proszków,
- analizę składu fazowego, wykorzystując metodę dyfrakcji rentgenowskiej.
- temperaturę rozkładu wodorków oraz masę zmagazynowanego wodoru w próbkach wykorzystując komplementarne metody – skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) oraz analizę termogravimetryczną (TG).

Tematyka pracy dotyczy poszukiwań wydajnego, odwracalnego i taniego sposobu magazynowania wodoru w metalach czy stopach metalicznych. Do kluczowych czynników określających, które materiały mogą przechowywać wodór można zaliczyć: oddziaływania chemiczne między metalem a atomem wodoru oraz liczbę, rodzaj i wielkość luk, które zajmuje atom wodoru w strukturze krystalicznej związku wyjściowego (gospodarza). Z użytkowego punktu widzenia ważne są parametry: temperatura i ciśnienie ab- i desorpcji, ilość



Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie | Wydział Energetyki i Paliw

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 20 66, fax +48 12 617 45 47
e-mail: wpebiuro@agh.edu.pl

zmagazynowanego wodoru w materiale (% mas.), odporność na zanieczyszczenia, wysoka powtarzalność cykli ab- i desorpcji, jak również niska cena.

Poza „klasycznymi” metodami magazynowania wodoru, w postaci ciekłej i sprężonego gazu, metoda nasycania wodorem metali/stopów metalicznych wydaje się być bardzo atrakcyjna. W szczególności magazynowanie wodoru w magnezie i jego stopach ze względu dość wysoką gęstość masową zabsorbowanego wodoru. Jednakże magnez (i jego stopy), by zdesorbować wodór potrzebują wysokiej temperatury (nawet powyżej 300 °C) i nierzadko odbywa się to przy różnych temperaturach. Dlatego poszukiwanie stopów/związków które nie posiadają tych niekorzystnych cech jest wysoce pożądane. Poszukiwaniom tym poświęcona jest Rozprawa mgr inż. Agaty Marii Baran. Podjęta tematyka badawcza jest zatem ciekawa, ważna i aktualna.

Recenzowana praca ma charakter doświadczalny.

Rozprawa doktorska liczy 159 strony, jest napisana w języku polskim, składa się z Wprowadzenia, pięciu głównych rozdziałów oraz spisu literaturowego zawierającego 325 pozycji. Praca zawiera 49 rysunków (w tym również fotografii) oraz 10 tabel i można ją podzielić na dwie zasadnicze części.

Pierwsza część pracy obejmująca *Wprowadzenie*, *Przegląd Literatury* i *Cel pracy* zawiera bardzo szeroki *search* literaturowy dotyczący metod magazynowania wodoru, materiałów zdolnych do gromadzenia wodoru ze szczególnym uwzględnieniem wodorków na bazie magnezu oraz technik wytwarzania materiałów do magazynowania wodoru na bazie magnezu. Zwraca uwagę duża liczba cytowań (ponad 270) co oznacza wysoką dbałość Autorki o poprawne i rzetelne odniesienie się do tematu pracy.

Ta szeroka analiza literatury, pozwoliła Doktorantce zrewidować obecny stan wiedzy oraz technik badawczych dotyczących otrzymywania wodorków, jak również wskazać główne problemy magazynowania wodoru w ciałach stałych. Podstawowym zagadnieniem, z jakim naukowcy mierzą się podczas wytwarzania materiałów wodorochłonnych metodami na bazie mechanicznej syntezy jest **powolna dyfuzja atomów w temperaturze pokojowej**. Jak Autorka zauważa: „*sam proces mielenia jest (może być [AB]) tak skuteczny dlatego, że poprzez wysokoenergetyczne rozdrabnianie odległości między reagującymi substratami są zmniejszane a reakcje przyspieszane. Wydaje się jednak, że niezwykle ważną rolę (w kontekście mechanizmów powstawania wodorków metali) odgrywają także inne parametry procesu, w szczególności temperatura.*” Stąd wynika też bezpośredni cel rozprawy, którym jest **zbadanie wpływu temperatury procesu reaktywnego mielenia na szybkość reakcji tworzenia wodorku magnezu oraz potrójnych wodorków złożonych z magnezu i metali przejściowych**. Dodatkowo, Autorka stawia wstępną hipotezę badawczą: *proces mechanochemicznej syntezy powinien zachodzić efektywniej wraz ze wzrostem temperatury cylindra (i przez to samego wsadu proszkowego), ze względu na silną zależność szybkości dyfuzji od temperatury.*

Uważam, że cel pracy został postawiony jasno i poprawnie umotywowany.

Druga część pracy – zasadnicza – to opis przeprowadzonych badań, analiza wyników oraz wnioski.

W części poświęconej badaniom własnym zaproponowano plan eksperymentu, składający się z trzech zasadniczych zadań badawczych. **Pierwszym z nich było skonstruowanie i testowanie cylindra z kontrolą oraz rejestracją temperatury i ciśnienia**. Urządzenie badawcze opracowano w ramach nowatorskiej techniki, którą nazwano wysokotemperaturowym reaktywnym mieleniem kulowym (HTRBM – *high temperature reactive ball milling*). Test aparatury przeprowadzono wykorzystując dobrze znany i obszernie opisany w literaturze wodorek magnezu – MgH₂ oraz jego analogi. **Drugie i trzecie zadanie dotyczyło wpływu temperatury i ciśnienia wodoru na wynik syntezy podwójnego wodorku magnezu MgH₂**

oraz wodorków potrójnych (wodorków magnezowo-niklowego, magnezowo-kobaltowego oraz magnezowo-żelazowego) wytworzonych w układzie HTRBM.

Wszystkie wodorki zostały przygotowane w temperaturach 25, 100, 150, 200, 250, 300, a wybrane dodatkowo w 325, 350 i 400 °C oraz pod ciśnieniem wodoru w zakresie 50 – 100 bar, a następnie dokonano analizy ich właściwości fizykochemicznych. Zbadano morfologię i skład chemiczny za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej z detektorem EDS oraz rozkład granulometryczny przy użyciu analizatora wielkości cząstek proszków, natomiast do analizy składu fazowego wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej korzystającej z bazy danych PDF. Właściwości w kontekście magazynowania wodoru, czyli temperatury rozkładu oraz wartości zmiany masy zostały zbadane z wykorzystaniem komplementarnych metod – skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz analizy termogravimetrycznej.

Ocena pracy

Główny cel rozprawy doktorskiej został zrealizowany, ale postawioną na wstępie hipotezę badawczą potwierdzono tylko częściowo. Do najważniejszych osiągnięć Autorki w ramach realizacji trzech postawionych zadań należy zaliczyć:

- Konstrukcję, test i wykorzystanie w pracy wysokotemperaturowego kulowego młyna reaktywnego (HTRBM), **w tym: wykazanie jego skuteczności (szczelności),**
- **otrzymanie 78% konwersji magnezu w wodorek magnezu w ciągu dwóch godzin, co jest wynikiem znacznie powyżej średniej wartości wskazywanych w literaturze**
- wykazanie, że szybkość reakcji absorpcji wodoru w procesie reaktywnego mielenia silnie zależy od temperatury procesu.
- zaobserwowanie, iż mielenie materiałów ciągliwych (na przykładzie niklu, żelaza oraz kobaltu) z magnezem w warunkach podwyższonej temperatury, prowadzi do aglomeracji cząstek metali przejściowych, w efekcie czego nie otrzymuje się jednorodnej mieszaniny. Jednocześnie magnez będący składnikiem mieszaniny ulega nawodorowaniu tym skuteczniejszemu, im wyższa temperatura, prowadząc do tworzenia MgH_2 .
- spostrzeżenie, że pierwiastki metali przejściowych (nikiel, żelazo, kobalt) w niższych temperaturach ($<250^\circ C$) przyjmują rolę katalizatorów (a nie substratów tworzących potrójne wodorki), które obniżały temperaturę desorpcji powstałego w procesie wodorku magnezu.
- spostrzeżenie, że nieprzereagowane składniki (magnez oraz nikiel, kobalt i żelazo) pojawiały się we wszystkich próbkach, niezależnie od temperatury procesu.
- spostrzeżenie: wodorki potrójnych maksymalnie nasycone wodorem (Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 oraz Mg_2CoH_5) uzyskano tylko w próbkach syntezowanych w temperaturach powyżej $250^\circ C$ i występowały one w niewielkiej, w stosunku do oczekiwań, ilości.

Zwracam uwagę, że prace badawcze były prowadzone starannie, na co wskazują testy na obecność obcych pierwiastków – a właściwie ich brak.

Komentarze i uwagi krytyczne

Autorka mimo, dużej dbałości o stronę językową i merytoryczną nie ustrzegła się błędów.

Pomijając nieliczne literówki, zwróciłbym uwagę na drobne błędy edytorskie, m.in. na:

- Str. 36, linie 12 i 13, jest: ... (5)...(6), powinno być:(4)...(5)
- Str. 37 opis rys 11, linia 2, jest: „...fazy Mg_2NiH_4 , **b**) komórka elementarna”
powinno być: „...fazy Mg_2NiH_4 , **d**) komórka elementarna”
- Str. 40, 2 akapit 2, linia 4, jest: ($>90 \text{ kg m}^3$)
powinno być: (ok. 100 kg m^{-3}), (według [130]),

- Str. 43, linia 8, od dołu, jest: „Maksymalna pojemność wodoru wyniosła 4,45% mas. w ciągu 30 s w 373 K.”
powinno być (? , np.): „Maksymalną pojemność wodoru wynoszącą 4,45% mas. w 373 K osiągnięto w ciągu 30 s.” (dla której fazy? Proszę o komentarz).
- Str. 48, równanie (20), jest: „M²⁺”, powinno być: Mg²⁺
- Str. 49, linia 3, jest: „... badań cykliczność...”
powinno być: „...badań cykliczności...”
- Str. 59. akapit 3, linia 5:” Wartości teoretyczne poniższych materiałów są w rzeczywistości tylko teoretyczne.”. To raczej tautologia.
- Str. 63, r 5.1.1, jest: HTRBM (ang. high pressure reactive ball milling),
powinno być: HTRBM (ang. high temperature reactive ball milling).
- Str. 77, pod rysunkiem, jest: HTRBMRBM
powinno być: HTRBM,
- Str. 92. Opis osi rzędnych rys. 28 a), jest: (% mas), powinno być: (bar),
- Str. 109, linia 6, jest: „...oraz niklu”,
powinno być: „...oraz żelaza”,
- Str. 121 linia 8, jest:temperaturze (350 – 350°C),
Czy powinno być: (250 – 350) °C?

Ogólne uwagi edytorskie do Rozprawy:

- Zamiast: ... układ *grzano*, proponuję używanie: ...układ *ogrzewano*, np. str. 67
- Symbole wielkości fizycznych (T, p, \dots), symbole faz (α, β, \dots) piszemy kursywą.

Jednocześnie prosiłbym o ustosunkowanie się do poniższych komentarzy, uwag merytorycznych Recenzenta

- Jaką definicję przyjęto dla *krystalitów*, a jaką dla *ziarn*? (np. str. 31). Autorzy publikacji nie są w tym względzie jednomyślni.
- Str. 29, w podpisie Rysunku 8 brak objaśnień do odcieni – białego, szarego, czarnego. Czy biały to *rdzeń*?
- Jak rozumieć *umocnienie odkształceniowe*? A ściślej: *brak umocnienia odkształceniowego*? Np. str. 122, 132.
- Str. 37. „Wykazano także [99], że niskotemperaturowa odmiana **krystalizuje w grupie przestrzennej C2/m**, natomiast wysokotemperaturowa w C2/c (typu CaF₂) o parametrze $a = 6,490 \text{ \AA}$.”
 - Symbole grup przestrzennych: C2/m i C2/c odnoszą się do układów krystalograficznych jednoskośnych, więc powinny być 4 parametry: a, b, c, β .
 - CaF₂ ma strukturę fluorytu – krystalizuje w strukturze regularnej opisanej grupą przestrzenną Fm-3m.
 - Występuje zatem niezgodność. Proszę się odnieść do powyższego.
 - Stwierdzenie: „**krystalizuje w grupie przestrzennej**” uważam za niepoprawne.
- Rozdział: 6.1 Wpływ temperatury na reakcję syntezy wodoru magnezu w procesie wysokoenergetycznego reaktywnego mielenia kulowego → zwiększenie wydajności procesu.
Co jest przyczyną pojawienia się dużej *niepewności pomiarowej* (Autorka używa: *błądu*) dla próbki 1.5 g (325 °C) w porównaniu do próbki 2.5 g (rys. 27, str. 90), skoro na rys 26 a) i b) (str. 89) mamy jednakowe odchylenie standardowe $\sigma = 0.05 \%$ dla tych próbek (325 °C). Jeśli przyjmiemy poprawność z rysunku 27 a) i b), w tym prawie stykające się niepewności pomiarowe (dla 325 °C), to czy możemy mówić o poprawie wydajności procesu?

- Proszę doprecyzować opis działania młyna – aparatury do syntezy próbek.
 - Jeżeli (Rysunek 14 c) przyjmujemy, że żółta strzałka reprezentuje ruch wirowy podstawy młynka P6, to co reprezentuje niebieska strzałka? Według schematu podstawa i cylinder nie mogą się poruszać od siebie niezależnie.
 - Str. 66. „Szczegóły projektu prezentuje rozstrzelony widok **cylindra** (rysunek 14a).” Którego cylindra? Czy to właściwa nazwa (fragmentu/elementu) omawianego układu?
- Odnotować należy brak zamieszczenia w Rozprawie podstawowych danych z kart referencyjnych (analiza XRD): parametrów komórki elementarnej, numeru grupy przestrzennej, nie wspominając o układzie krystalograficznym omawianych faz wodorkowych. Gdyby je zamieścić np. w Appendixie, zdecydowanie łatwiej byłoby Czytelnikowi śledzić (ewentualne) zmiany strukturalne (np. str. 70 i dalsze).

Uwagi końcowe

Mgr inż. Agata Baran jest współautorką 6 artykułów z listy czasopism indeksowanych (trzech jako pierwszy autor, jednego jako autor korespondencyjny). Przy czym jeden z nich jest opublikowany w czasopiśmie *Materials* i dotyczy bardzo szerokiego przeglądu prac na temat wykorzystania materiałów na bazie magnezu jako magazynów wodoru. Drugi, opublikowany w wysokopunktowanym (ostatni IF = 7.2) czasopiśmie *International Journal of Hydrogen Energy* dotyczy tematyki związanej z mechanosyntezą wodorków przedstawionych w Rozprawie. Jest również autorką 12 publikacji pokonferencyjnych. Jest współautorką 3 przyznanych patentów oraz dwóch zgłoszeń patentowych, a wyniki swoich badań przedstawiała na licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych, czego efektem są 2 wyróżnienia.

Podsumowanie

W podsumowaniu stwierdzam trafność wyboru problemu badawczego podjętego w rozprawie. Cele, jakie postawiła przed sobą Doktorantka zostały zrealizowane. Chciałbym podkreślić wysoką wartość formalną recenzowanej pracy – jest napisana w przejrzysty sposób (pomijając wręcz incydentalne potknięcia), Autorka wykazuje się naukową biegłością językową i umiejętnością korzystania z literatury (odwołuje się do ponad 350 pozycji literaturowych), przedstawia oryginalny układ do otrzymywania wodorków (wysokociśnieniowy i wysokotemperaturowy młyn reakcyjny), przeprowadza badania i poprawnie interpretuje otrzymane wyniki. Dociekliwość eksperymentatorska i bogata znajomość literatury wskazują, że mgr inż. Agata Maria Baran jest dojrzałą badaczką, która potrafi samodzielnie stawiać odważne tezy badawcze i je weryfikować.

Uważam, że praca doktorska mgr inż. Agaty Marii Baran stanowi istotny wkład w dziedzinie badań materiałów otrzymanych na bazie magnezu zdolnych do gromadzenia wodoru, a sama metodyka badawcza może mieć zastosowanie do badań innych związków – co podnosi wartość ogólną rozprawy.

Mimo kilku krytycznych uwag stwierdzam, że przedstawiona rozprawa doktorska spełnia zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje, o dopuszczenie mgr inż. Agatę Marię Baran do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rudolf Kudlich