

Kraków, 25.08.2023 r.

dr hab. Łukasz Gondek
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agaty Marii Baran pt.
„Wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa mechaniczna synteza wodorków na bazie
magnezu”.**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska przedstawiona w formie monografii naukowej, która była zrealizowana na Wydziale nowych technologii i chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie pod opieką płk dra hab. inż. Marka Polańskiego. Rozprawa została opatrzona wymaganymi ustawowo streszczeniami w języku polskim oraz angielskim.

Zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 (Dz. U. 2018 poz. 1668) z późniejszymi zmianami przedmiotem rozprawy doktorskiej winno być oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Problemem naukowym, podjętym w ramach pracy nad rozprawą, była optymalizacja preparatyki stopów na bazie magnezu, przy wykorzystaniu reaktywnego mielenia wysokotemperaturowego, na potrzeby magazynowania wodoru. W ramach rozprawy opracowano technologię mielenia reaktywnego w wysokich temperaturach oraz ciśnieniach wodoru, której działanie przetestowano na klasycznym materiale, jakim jest wodorek magnezu. Następnie wykorzystano zbudowaną komorę reakcyjną do syntezy stopów Mg-(Fe, Co, Ni).

Rozprawa składa się z 6 właściwych rozdziałów, w których zaprezentowano aktualny stan wiedzy, wynikającą z niego motywację prowadzenia badań, wykorzystany warsztat badawczy, uzyskane wyniki oraz wnioski końcowe.

Właściwa część rozprawy zamyka się w 130 stronach, z czego niemal 40 stron stanowi dokładne omówienie zagadnień literaturowo-teoretycznych, w tym ideę magazynowania wodoru w formie wodorków metali.

Poniżej zamieszczona została lista uwag i komentarzy do rozprawy. Problemy, które wymagają wyjaśnienia, bądź komentarza Autorki podczas publicznej obrony zostały explicite zaznaczone. Pozostałe są mniejszej wagi i nie wymagają szerszej dyskusji.

Uwagi i komentarze co do struktury pracy i strony edytorskiej.

Według mnie struktura rozprawy zasadniczo nie budzi zastrzeżeń. Zabieg przesunięcia określenia celów za omówienie aktualnego stanu wiedzy w dziedzinie rozprawy jest rzadko spotykany w rozprawach. Stwierdzić można ewidentną korzyść takiego rozwiązania, mianowicie, czytelnik od razu jest w stanie ocenić czy zakładany obszar badań jest oryginalny, co jest jednym z wymogów stawianych rozprawom doktorskim. Sam przegląd literaturowy jest zrobiony bardzo starannie, z wykorzystaniem prac z ostatnich kilku lat. Bardzo ciekawe jest zestawienie zaprezentowane w Tabeli 5.

Podrozdział 5.1 występuje 2 razy – na str. 64 oraz 65.

W tekście pracy występuje kilka literówek i przejęzyczeń (np. cząstek, krystalitów).

Termin „mechaniczne stopowanie” jest czasem używany, natomiast popularniejszy w literaturze jest termin „stapianie mechaniczne”.

Autorka konsekwentnie używa sformułowań „urządzenia typu Sieverta”, „układzie Sieverta”. Metoda wolumetryczna nazywa się metodą Sievertsa.

Uwagi i komentarze co do strony merytorycznej pracy.

Na stronie 18 Autorka zauważa, że wodór może być adsorbowany bądź absorbowany „w relatywnie umiarkowanych warunkach pod względem ciśnienia i temperatury”. Jest określenie nic nie mówiące czytelnikowi, który nie jest ekspertem w kwestii magazynowania wodoru. Szkoda, że Autorka nie pokusiła się o klasyfikację warunków potrzebnych do wprowadzenia wodoru do materiału. O ile pochodne LaNi_5 czy TiMn_2 można uznać za spełniające to kryterium, to np. stopy magnezu, czy alanyty już niekoniecznie z uwagi na zakres temperatur pracy wodorków bardzo utrudniają praktyczne zastosowanie.

Na tej samej stronie czytamy, że w stanie stałym materiały do magazynowania wodoru można podzielić na „...materiały absorbujące wodór poprzez silne wiązania (kwalencyjne bądź jonowe)”. Nie znam chyba żadnego komercyjnie dostępnego rezerwuaru wodoru (oprócz np. lodu w kostkach), który bazowałby na oddziaływaniach kwalencyjnych lub jonowych. Rezerwuary wodoru dostępne komercyjnie bazują głównie na wiązaniu metalicznym (np. Hydralloy). Wodorek magnezu, jest klasyfikowany oczywiście jako kwalencyjny, natomiast nie jest on (jeszcze) wykorzystywany komercyjnie.

W rozdziale 2.1.1 czytamy, że „W wyniku reakcji (1) powstaje wiązanie metaliczne pomiędzy wodorem a pierwiastkiem bazowym. Typ wiązania zależy od grupy, do której zalicza się pierwiastek bazowy wodorku i jest to jednocześnie podstawowa metoda do oceny przydatności związku do przechowywania wodoru.” A później wiązania wodoru z metalem są rozbite na jonowe, metaliczne i kwalencyjne. W zacytowanym zdaniu słowo „metaliczne” jest zbędne, gdyż sugeruje, że wiązanie metaliczne dzieli się na jonowe, metaliczne i kwalencyjne.

W rozdziale 2.1.1.4 Autorka omawia związki kompleksowe Mg_2TH_x w kolejności sprzecznej z własnym spostrzeżeniem, że zawartość wodoru zależy od wypełnienia powłoki 3d. Analogicznie w Tabeli 3 kolejność związków jest niezgodna z tą obserwacją.

Na stronie 49 napisano, że „Warto zauważyć, że synteza mechaniczna jest jedną z częściej używanych metod, ponieważ gwarantuje otrzymanie materiałów nanometrycznych (zarówno cząstek jak i krystalitów) o dużej czystości i pożądanym składzie, co jest utrudnione podczas np. odlewania.”. Trudno się jest zgodzić z takim twierdzeniem, gdyż główną wadą stapiania mechanicznego jest uzyskiwanie materiałów zanieczyszczonych poprzez materiał naczyń i mielników, co uniemożliwia stosowanie takich materiałów np. dla potrzeb medycyny. Także stwierdzenie, że cokolwiek jest gwarantowane jest użyte mocno na wyrost. Materiały stapiane mechanicznie zazwyczaj wykazują krystality i ziarna na poziomie kilkunastu mikrometrów, głównie na skutek procesów aglomeracji. Na rysunku 22 można się przekonać, że cytowane wyżej twierdzenie jest nieprawdziwe. Dopiero mielenie kulami o rozmiarach poniżej 3mm pozwala na uzyskiwanie nanomateriałów, ale nie jest to stapianie mechaniczne. Podrozdział 2.1.2.4 zatytułowany wysokoenergetyczne rozdrabnianie w treści odnosi się do stapiania mechanicznego. Są to inne procesy, które są prowadzone z wykorzystaniem różnych kul, w innych warunkach (lubrykanty).

Szkoda, że w tabelach z parametrami mielenia nie podano stosunku masy materiału do kul. Owszem, w tekście jest podana liczba oraz materiał kul, jednak dla czytelnika musi sam wykonywać te obliczenia, skoro jest to kluczowy parametr (sama Autorka wspomina o tym we wprowadzeniu).

Mam ogólną uwagę do prezentowania dyfraktogramów. Zasadniczo, zaprezentowanie całego zmierzonego zakresu 2θ zaciemnia rysunek z odnotowanymi położeniami linii. W zupełności wystarczyłoby ograniczenie się do $20-70^\circ 2\theta$. Przyjmuję argument, że analiza Rietvelda byłaby utrudniona na skutek tekstury materiału. Natomiast można było spróbować znacznie prostszej metody Le Baila (profile matching), z której dałoby się uzyskać naprężenia w sieci krystalicznej. Taka informacja znacząco pogłębiłaby prezentowaną analizę.

Czy można prosić podczas obrony o przedstawienie widm EDS dla mielonych próbek dla syntezy wodoru magnezu (podrozdział 6.1)? To jest niezwykle istotny wynik, którego nie powinno zabraknąć w rozprawie. Pytanie poboczne, w jaki sposób były czyszczone kule pomiędzy kolejnymi syntezami? Czy po otwarciu naczyń mielącego zmienił się ich kolor, czy były oblepione mielonym materiałem? Takie zdjęcia są pokazane dla układu Mg-Ni, i wskazują, że mielenie prowadzi do oblepienia ścian naczyń i kul, co ogranicza efektywność reakcji. Czy był rozważany scenariusz użycia lubrykantu, który nie przeszkadzając reakcji z wodorem ograniczałby osadzanie materiału na ścianach naczyń i kulach?

Szkoda, że materiał wejściowy o masie analogicznej do mielonej nie został zmierzony wolumetrycznie bez mielenia, co byłoby znakomitą referencją pokazującą jak zastosowanie reaktywnego mielenia poprawia kinetykę reakcji.

W podrozdziale 6.1 wydaje się, że komentarza wymaga różnica między próbkami syntezowanymi w 250 i 300°C, które nie wykazują różnic w: przebiegach zmian ciśnienia wodoru podczas reakcji, rozkładzie rozmiarów ziaren oraz jakościowych różnic na dyfraktogramach. Natomiast różnice w przebiegu DSC i TGA są znaczące. Wydaje się, że tłumaczenie ich rozkładem rozmiarów aglomeratów/ziaren, który nie jest bimodalny, nie jest najszcześniejsze. Czy były rozważane inne mechanizmy, które mogą być odpowiedzialne za ten stan rzeczy? Np. zanieczyszczenia o charakterze pasywacyjnym powierzchni ziaren. Na stronie 87 napisano, że scenariusz taki został wykluczony na podstawie SEM, EDS i XRD, jednak wykrycie cienkiej warstwy np. MgO na powierzchni Mg moim zdaniem jest wątpliwe przy pomocy XRD, czy EDS dla warstw o grubości atomowej. Czy było zrobione oszacowanie, jaką grubość warstwy można wykryć przy statystyce pomiaru EDS? Prosiłbym o przedyskutowanie moich wątpliwości podczas obrony.

W rozdziale 6.2.1 jako powód nieuzyskania znaczącego udziału fazy Mg_2NiH_4 słusznie wskazano aglomerowanie się materiału na ścianach naczynia. Jednakże, przy tak niskiej energii mielenia trudno było się spodziewać stapienia mechanicznego Mg i Ni. W literaturze można znaleźć informację, że synteza fazy Mg_2Ni wymaga stapienia mechanicznego, czyli wykonania mielenia wysokoenergetycznego kulami stalowymi o średnicy rzędu 10mm przez kilkadziesiąt godzin. To sugeruje, iż do mielenia reaktywnego połączonego ze stapieniem mechanicznym wyściółka naczynia i kule z tlenku cyrkonu mają zbyt małą gęstość. Czy był rozważany inny materiał, który pozwoliłby na znaczne zwiększenie energii mielenia, np. węgiel wolframu? Ew. czy były wykonane szacunki jaki rozmiar kul z tlenku cyrkonu byłby niezbędny do wykonania takiego mielenia. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku związków Mg-Co i Mg-Fe Prosiłbym o stosowną informację podczas obrony.

Podsumowanie rozprawy oraz wyodrębnienie najważniejszego osiągnięcia.

Materiał eksperymentalny przedstawiony w rozprawie jest bogaty, a jego omówienie oraz analiza nie budzi zastrzeżeń. Spis literatury, na którą powoływała się Autorka, jest bardzo obszerny i aktualny (pojawiają się prace z ostatnich lat) co dobrze świadczy o świadomości, jaki jest aktualny stan wiedzy w podejmowanej tematyce.

Najważniejszym osiągnięciem rozprawy, w mojej ocenie, jest pokazanie, iż mielenie mechaniczne w podwyższonych temperaturach i w atmosferze wodoru jest ciekawą alternatywą dla klasycznych wielostopniowych metod syntezy wodorków, a w szczególności wodorku magnezu. Bardzo istotnym wynikiem jest też obserwacja, że materiały bazujące na magnezie z dodatkiem innych metali przejściowych wymagają wyższych temperatur aby wytworzyć reaktywnie wodorki typu Mg_2TH_x (T – metal przejściowy).

Ocena wymogów ustawowych.

Przedstawiane w recenzji uwagi nie obniżają merytorycznej wartości przedstawionych wyników bądź analiz i są raczej przyczynkiem do dyskusji naukowej na złożonymi problemami, jakie zostały omówione.

Podczas lektury nie zauważyłem znaczących nieścisłości merytorycznych, które mogłyby wpływać na ocenę spełnienia wymagań stawianych rozprawom doktorskim. Na podstawie przedstawionej rozprawy można stwierdzić co następuje:

- rozprawa prezentuje ogólną wiedzę o podejmowanej tematyce;
- rozprawa wykazuje umiejętność samodzielnej pracy naukowej Kandydatki;
- rozprawa stanowi niewątpliwie oryginalne rozwiązanie problemu badawczego.

Dlatego wnoszę o dopuszczenie Kandydatki do publicznej obrony rozprawy.