

12.07.2023 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Agaty Baran

pt. „**Wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa mechaniczna synteza wodorków na bazie magnezu**”

Recenzja przygotowana na wniosek Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej „Inżynieria Materiałowa” WAT, oraz Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT (15.06.2023 r.)

Informacje ogólne

Duże zanieczyszczenie środowiska oraz prognozy kryzysu energetycznego na świecie przyczyniły się do wzrostu zainteresowania alternatywnymi źródłami energii. Tematyka ta jest strategicznym działaniem wpływającym na jakość życia i rozwój gospodarczy każdego kraju. Zaspokojenie rosnących potrzeb konsumpcji energii wymaga nie tylko zwiększenia jej produkcji ale przede wszystkim obniżenie emisji gazów cieplarnianych i przemysłowych. Wodorki metali cieszą się wielkim zainteresowaniem jako sposób magazynowania wodoru. W szczególności wodorki magnezu są atrakcyjne, gdyż posiadają potencjalnie wysokie zdolności magazynowania wodoru, 7,7% wagowo dla czystego MgH_2 . Cecha ta w połączeniu z niskim ciężarem właściwym tego pierwiastka czyni je atrakcyjnym materiałem magazynującym wodór. Jednakże ich praktyczne zastosowanie jest ograniczone ze względu na słabą kinetykę wodorowania. Proces wodorowania magnezu wymaga temperatur wynoszących $300^\circ C$.

Zrealizowane w ramach opiniowanej rozprawy doktorskiej badania pozwoliły uzyskać istotne rezultaty o dużym znaczeniu poznawczym materiałów na bazie Mg odwracalnie absorbujących wodór. Stworzono podstawy perspektywicznego zastosowania otrzymanych wyników badań. Zastosowana technologia wraz z nowoczesną metodyką badań umożliwiły optymalizację zespołu właściwości istotnych ze względu na przyszłe zastosowania materiałów wodorochłonnych (mikrostruktura, struktura krystalograficzna, skład fazowy, stabilność procesów absorpcji-desorpcji wodoru, kinetyka wodorowania). Uzyskane rezultaty badań przyczyniają się do rozwoju dyscypliny naukowej inżynieria materiałowa.

Wybór tematu pracy na tle stanu badań

Podjęta w pracy tematyka badawcza, z uwagi na zawarte w niej nowe aspekty poznawcze i praktyczne, wpisuje się w nurt badań z zakresu inżynierii materiałowej realizowanej w Instytucie Inżynierii Materiałowej, Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT.

Badania zrealizowane w ramach rozprawy doktorskiej finansowane były przez NCN (projekt badawczy „Badanie wpływu temperatury na efekt syntezy podwójnych i potrójnych wodorków metali wytwarzanych w procesie reaktywnego mielenia w planetarnym młynku kulowym” 2018/29/B/ST8/01979). W spisie literatury rozprawy Doktorantka cytuje dwa współautorskie artykuły, z których pierwszy jest artykułem przeglądowym a drugi dotyczy tematyki pracy:

- [57] Baran, A., M. Polański, Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage – A Scope Review. *Materials*, 2020. 13(18): p. 3993,

- [286] Baran, A., Kniola M., Rogala T., M. Polanski, New horizon in mechanochemistry – high-temperature, high-pressure mechanical synthesis in a planetary ball mill with magnesium hydride synthesis as an example. Int. J. Hydrogen Energy, 2022. 47(82): p. 35003-35016.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że pod względem tematycznym prace te stanowią zwartą całość i w pełni korespondują z zaproponowanym tytułem rozprawy doktorskiej. W ramach recenzowanej rozprawy, Autorka wprowadzenie czytelnika w tematykę Jej zainteresowań badawczych. Na 159 stronach opracowania napisanego w języku polskim, Doktorantka w sposób przejrzysty przedstawiła istotę zagadnienia w zakresie projektowania i wytwarzania wodorków na bazie magnezu (podwójnego MgH_2 oraz potrójnych – Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 oraz Mg_2FeH_6). Realizację celu badań umożliwiło stanowisko badawcze wyposażone w cylinder z bezprzewodową kontrolą temperatury i rejestracją ciśnienia, pozwalające prowadzić badanie do temperatury $450^\circ C$ i pod ciśnieniem do 100 barów. Najistotniejsze części rozprawy doktorskiej zawierają: Streszczenia zredagowane zarówno w języku polskim jak i angielskim, Przegląd literatury (str 17-63), Cel pracy, Badania własne (str 64-72), Wyniki badań, analiza i dyskusja (str 72-129), Podsumowanie badań i wnioski końcowe oraz Literatura - 325 pozycji, w tym 2 to współautorskie prace własne (International Journal of Hydrogen Energy, Materials).

Uważam, że praca napisana została poprawnie pod względem językowym, a jej strona edytorska i graficzna nie budzą zastrzeżeń.

Doktorantka uporządkowała w zestawieniu tabelarycznym, Tabela 5, podstawowe właściwości wybranych wodorków na bazie magnezu, które wytworzono różnymi metodami - chemicznymi oraz mechanochemicznymi (str. 61 - 63). Wymienione zestawienie umożliwia szerszą dyskusję uzyskanych w rozprawie wyników badań w ujęciu całościowym.

Stwierdzam, że tematyka realizowanej pracy doktorskiej jest oryginalna. Zawiera oryginalne badania materiałowe o dużym znaczeniu dla rozwoju dyscypliny inżynierii materiałowej.

Ocena rozprawy doktorskiej

Wodór jest on nośnikiem energii o największej jej gęstości w przeliczeniu na jednostkę masy. Z pośród trzech podstawowych metod magazynowania, wodorki metali/stopów są najbardziej perspektywiczne, ponieważ odwracalnie absorbują i desorbują wodór. Przedstawicielem tej grupy jest wodorek magnezu (MgH_2) o gęstości grawimetrycznej 7,66 % mas. i wolumetrycznej $0,11 \text{ H/dm}^3$. Niemniej jednak, osiągnięcie pełnego potencjału MgH_2 ograniczone jest wysoką temperaturą dekompozycji, wolną kinetyką reakcji sorpcji czy niesatysfakcjonującą stabilnością cykliczną podczas wielokrotnego wodorowania i odwodorowywania. Rozwiązania wymienionych problemów możliwe jest na drodze optymalizacji składu chemicznego stopów na bazie Mg, modyfikacji mikrostruktury (mikro-nano), syntezy materiałów kompozytowych metodami mechanicznej syntezy bądź mielenia wysokoenergetycznego. Wymienione materiały charakteryzuje szybka kinetyka reakcji, niższe temperatury dekompozycji ale mniejsza zdolności pochłaniania wodoru.

Celem rozprawy doktorskiej było zbadanie wpływu temperatury procesu reaktywnego mielenia na szybkość reakcji tworzenia wodoru magnezu i potrójnych wodorków na bazie magnezu oraz metali przejściowych. Do jego realizacji zastosowano zaprojektowany i skonstruowany w Instytucie Inżynierii Materiałowej WAT nowatorski cylinder do mielenia reaktywnego z rejestracją ciśnienia (do 100 barów) i kontrolą temperatury (do $450^\circ C$). Doktorantka postawiła hipotezę badawczą - proces mechanochemicznej syntezy powinien zachodzić efektywniej wraz ze wzrostem temperatury cylindra wraz z wsadem proszkowym, ze względu na silną zależność szybkości dyfuzji od temperatury.

Przegląd literaturowy oraz badania własne, to dwie główne części rozprawy. Część pierwsza zawiera opis aktualnego stanu wiedzy oraz uwarunkowania technologiczne, związane z magazynowaniem wodoru w fazie stałej (wodorki binarne – wodorek magnezu oraz potrójne (Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 i Mg_2FeH_6)). Doktorantka charakteryzuje wymienione wodorki (struktura oraz ich właściwości), opisuje ich wady i proponuje metody eliminacji wad. Przedyskutowała metody otrzymywania wodorków na bazie magnezu (odlewanie, synteza spaleniowa, metody chemiczne, wysokoenergetyczne

rozdrabnianie oraz reaktywne mielenie) oraz omówiła aktualny stan zagadnienia dotyczącego procesów mechanicznego rozdrabniania i reaktywnego mielenia kulowego i wpływu temperatury na właściwości wodorków w stanie stałym.

W części drugiej poświęconej badaniom własnym Doktorantka przedstawiła plan badań własnych, który składa się z trzech zadań badawczych:

- zaprojektowanie, wytworzenie i testowanie cylindra z kontrolą oraz rejestracją temperatury i ciśnienia. (wysokotemperaturowym reaktywnym mieleniem kulowym (HTRBM – high temperature reactive ball milling).
- zbadanie wpływu temperatury i ciśnienia procesu HTRBM na właściwości podwójnego wodorku (MgH_2),
- zbadanie wpływu temperatury i ciśnienia procesu HTRBM na właściwości wodorków potrójnych (wodorki: magnezowo-niklowy, magnezowo-kobaltowy i magnezowo-żelazowy).

Zastosowany do syntezy wymienionych wodorków proces wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego, w zadanej temperaturze i ciśnieniu wodoru, umożliwił zbadanie wpływu temperatury i ciśnienia wodoru na syntezy układów dwu- i trójskładnikowych i charakterystykę ich właściwości: struktura krystaliczna, skład fazowy, właściwości termodynamiczne.

Doktorantka zsyntetyzowała 4 zestawy próbek ($Mg+H_2$, $Mg+Ni+H_2$, $Mg+Co+H_2$ oraz $Mg+Fe+H_2$) w zakresie temperatur T_{pok} – $400^\circ C$, pod ciśnieniem w zakresie 50 – 100 barów, gdzie metalami wyjściowymi były czyste pierwiastki: Mg i TM (TM=Ni, Co, Fe).

W dalszej części rozprawy opisała przebieg zrealizowanych badań wraz z obszerną analizą i dyskusją otrzymanych rezultatów: i) synteza wodorku magnezu, ii) syntezy wodorków potrójnych. Badała ich właściwości fizyko-strukturalne, morfologię i skład chemiczny, rozkład granulometryczny oraz skład fazowy. Niezależnie wyznaczyła temperatury rozkładu oraz wartości zmiany masy - skaningowa kalorymetria różnicowa oraz termograwimetria.

Ocena przeprowadzonych badań i ich analizy

Cel przedłożonej rozprawy doktorskiej został zrealizowany. Nowatorska technika wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego (HTRBM) umożliwiła syntezy wodorku podwójnego (MgH_2) z wydajnością 81% (dla 1,5 g proszku Mg w $325^\circ C$), a szybkość reakcji absorpcji wodoru silnie zależy od temperatury procesu. Syntezy magnezu z niklem, kobaltem oraz żelazem w podwyższonej temperaturze prowadzą do aglomeracji cząstek metali przejściowych, czego efektem jest brak uzyskania jednorodnej mieszaniny proszków, co ma wpływ na proces wodorowania. W temperaturach wyższych od $250^\circ C$ osiągnięto niewielkie wydajności reakcji. Poniżej $250^\circ C$ domieszki TM przyjmowały rolę katalizatorów.

W literaturze opisane są metody, umożliwiające syntezy magnezu z niklem, kobaltem oraz żelazem z dużą wydajnością reakcji, w efekcie których otrzymuje się materiał jednofazowy. Procesy te są energo- i czasochłonne. Wykazano, że ich właściwości, takie jak szybkość absorpcji i desorpcji zależą od wybranej metody syntezy. Przykładowo, dużym wyzwaniem w metodach otrzymywania wodorków Mg jest synteza nanomateriałów, dająca rozwiniętą powierzchnię i większe zdolności absorpcji wodoru, np.:

- i) Jurczyk M, et al., Hydrogen storage by Mg-based nanocomposites, International Journal of Hydrogen Energy (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.012;
- ii) Huang LW, et al., Synergistic effects of multiwalled carbon nanotubes and Al on the electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -type alloy prepared by mechanical alloying, International Journal of Hydrogen Energy (2011), doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.045;

Realizacja badań umożliwiła mgr inż. A. Baran na wyciągnięcie wniosków wynikających z realizacji zaplanowanych badań. W pracy uzyskano interesujące poznawczo rezultaty i poprawnie je zinterpretowano. Za szczególnie wartościowe uważam opanowanie technologii wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego (HTRBM), która umożliwiła syntezę wodorku podwójnego (MgH_2) z wydajnością 81% (dla 1,5 g proszku Mg w $325^\circ C$).

Zrealizowane badania wskazują, że zastosowanie procesu wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego może z powodzeniem być rozpatrywane jako potencjalna metoda do syntezy nie tylko wodorków Mg, ale też innych stopów odwracalnie absorbujących wodór.

Wykazano, iż uzyskane efekty badań zależą od rodzaju syntezowanego materiału. W zależności od zastosowanego substratu, maksymalna wydajność reakcji wyniosła 81% w przypadku mielenia 1,5 g czystego magnezu w obecności wodoru, w temperaturze $325^\circ C$. W przypadku trójskładnikowych wodorków zastosowano 2 g mieszaniny proszków Mg-Ni, Mg-Fe oraz Mg-Co w stosunku molowym substratów 2:1. Badania mikrostrukturalne, wykonane po mieleniu, wykazały rozdrobnienie i charakterystyczną kruchość cząstek magnezu, z jednoczesną segregacją cząstek proszków metali przejściowych. W tym przypadku nie wykonano badań wydajności reakcji, ponieważ zsyntetyzowane materiały były one wielofazowe.

Mielenie metali z trzech układów Mg-TM (gdzie TM=Ni, Fe, Co) w temperaturze pokojowej umożliwiło uzyskać tylko płatki obu proszków, złożone z wielu pojedynczych cząstek. Synteza proszków w coraz to wyższej temperaturze prowadziła do odseparowania się obu składników, w wyniku czego wodorowaniu ulegał magnez, a metal przejściowy działał jako katalizator.

Doktorantka wyznaczyła zawartość wodoru w próbkach oraz nominalne pojemności grawimetryczne wodorków. W przypadku mielenia czystego magnezu w obecności wodoru ($T_{\text{syntezy}}=325^\circ C$) uzyskano 6,37% mas. H_2 ($\sigma=0,31\%$), przy wartości teoretycznej dla tego związku równej 7,66% mas. H_2 . Efektem mielenia mieszaniny 2Mg-Ni w temperaturze $325^\circ C$ było $\sim 2,91\%$ mas. H_2 ($\sigma=0,05\%$), natomiast w wyniku mielenia mieszanin 2Mg-Fe (w $400^\circ C$) oraz 2Mg-Co (w $350^\circ C$) otrzymano zawartość wodoru na poziomie odpowiednio $\sim 3,16\%$ mas. ($\sigma=0,09\%$) oraz $\sim 3,13\%$ mas. ($\sigma=0,14\%$). Nominalne zawartości grawimetryczne tych związków wynoszą odpowiednio 3,62% mas. (Mg_2NiH_4), 5,57% mas. (Mg_2FeH_6) oraz 4,5% mas. (Mg_2CoH_5).

Stwierdzam że cel rozprawy został osiągnięty, ale postawiona na wstępie hipoteza badawcza została potwierdzona tylko częściowo. W ramach trzech zadań badawczych, związanych z badaniem wpływu temperatury na efekt syntezy podwójnych i potrójnych wodorków na bazie magnezu osiągnięto istotne rezultaty:

- i) zaprojektowano stanowisko badawcze do wysokotemperaturowego kulowego mielenia reaktywnego (HTRBM) i je przetestowano,
- ii) uzyskano maksymalną wydajność reakcji równą 81% w przypadku wodorku magnezu (w zakresie temperatur $22^\circ C$ - $325^\circ C$),
- iii) wykazano, że szybkość reakcji absorpcji wodoru w procesie reaktywnego mielenia silnie zależy od temperatury procesu,
- iv) mielenie materiałów ciągliwych (Ni, Fe, Co) z magnezem w warunkach podwyższonej temperatury, prowadzi do aglomeracji cząstek metali przejściowych, w efekcie czego nie otrzymuje się jednorodnej mieszaniny,
- v) pierwiastki metali przejściowych (nikiel, żelazo, kobalt) w niższych temperaturach $<250^\circ C$ przyjęły rolę katalizatorów, które obniżały temperaturę desorpcji powstałego w procesie wodorku magnezu; synteza wodorków potrójnych Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 nie została zrealizowana w niższych temperaturach $<250^\circ C$,
- vi) obecność niewielkiej ilości wodorków potrójnych (Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5) zaobserwowano tylko w materiałach mielonych w podwyższonych temperaturach - min. $250^\circ C$.

Rezultaty badań zawarte w rozprawie doktorskiej świadczą o szerokiej wiedzy Doktorantki w zakresie zagadnień inżynierii materiałowej. Badania te są spójne i wzajemnie się uzupełniają. Pracę kończy

podsumowanie wyników badań. Doktorantka opracowała optymalne warunki otrzymywania wodorku podwójnego (MgH_2).

Zaprezentowane w rozprawie wyniki badań są istotnym krokiem w kierunku projektowania właściwości materiałów na bazie magnezu do budowy infrastruktury wodorowej.

Uwagi dotyczące edycji pracy

Praca została napisana logicznie i poprawnie. Sposób graficznej prezentacji wyników badań jest prawidłowy.

Przy czytaniu rozprawy stwierdzam brak ilościowej analizy składu fazowego próbek wytworzonych w ramach zrealizowanych badań:

rys. 31 Mg-Ni,

rys. 36 Mg-Fe,

rys. 41 Mg-Fe po wodorowaniu,

rys. 46 Mg-Co,

za pomocą metody Rietvelde [Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* **22**, 151–152 (1967)],

Interesującym będzie uzyskanie odpowiedzi, podczas publicznej obrony pracy doktorskiej, na następujące zagadnienia:

- wpływ mikrostruktury, t.j. rozmiarów ziaren (krystalitów) na kinetykę wodorowania i właściwości termodynamiczne wodorków Mg,
- stopy Mg_2Ni , Mg_2Co oraz Mg_2Fe były tematem wcześniejszych badań – podrozdziały w rozprawie doktorskiej 2.1.2.4 (Wysokoenergetyczne rozdrabnianie) i 2.1.2.5 (Reaktywne mielenie). Wymienione stopy były również syntetyzowane w temperaturze pokojowej metodą mechanicznej syntezy (MA mechanical alloying). Proszę przedyskutować ewentualny wpływ procesu wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego na możliwość syntezy potrójnych wodorków metali, Mg-TM (TM=Ni, Co, Fe) przy założeniu zastosowania proszków stopów a nie prekursorów czystych metali, tj, Mg i Ni, lub Co, /lub Fe,
- istotnym parametrem procesu wysokotemperaturowego mielenia reaktywnego jest też parametr BPR (ball to powder ratio). Na stronie 67 rozprawy zamieszczono informację na temat eksperymentu, m.i.: 250 kulek z ZrO_2 o średnicy $\varphi=5$ mm oraz proszku wsadowego (w zależności od eksperymentu) od 1,5 g do 2,5 g; w tabelach 6-9, w których podano parametry technologiczne prowadzonych procesów, brak odniesienia się do parametru BPR. I moje pytanie, czy w trakcie realizacji prac wstępnych analizowano wpływ parametru BPR na efekt wysokotemperaturowego mielenia reaktywnego ?

Zamieszczone uwagi mają charakter szczegółowy i nie podważają podstawowych wartości recenzowanej pracy.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Podsumowując przedstawione opinie na temat pracy pt. „Wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa mechaniczna synteza wodorków na bazie magnezu”, stwierdzam, iż jej Autorka:

- opanowała technikę wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego (HTRBM) magnezu i jego stopów z metalami 3d,
- zrealizowała zaplanowane badania i prawidłowo przeprowadziła eksperymenty,
- wykazała się szeroką wiedzę w temacie stanowiącym przedmiot badań,
- przedstawiła wartościowe rezultaty badań w aspekcie poznawczym i technologicznym, weryfikując sformułowane na wstępie pracy tezy,
- metoda wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego umożliwiła syntezy wodorku podwójnego (MgH_2) z wydajnością 81% (dane dla 1,5 g proszku Mg w $325^\circ C$).

Zrealizowane badania łączące wiedzę z zakresu inżynierii materiałowej pozwoliły uzyskać istotne rezultaty o dużym znaczeniu poznawczym. Stworzono podstawy perspektywicznego zastosowania otrzymanych wyników w aspekcie budowy infrastruktury wodorowej.

Praca doktorska jest interesującą pozycją naukową w badaniach funkcjonalnych stopów podwójnych MgH_2 z przeznaczeniem na magazyny wodoru. Zrealizowane badania wykazały zależność szybkości reakcji absorpcji wodoru w procesie reaktywnego mielenia od temperatury procesu. Zaproponowany proces reaktywnego mielenia w przypadku stopów potrójnych Mg_2NiH_4 , Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 nie jest skuteczną metodą syntezy jednorodnej mieszaniny wodorków w temperaturach $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ z powodu aglomeracji cząstek metali przejściowych oraz obecności nieprzereagowanych metali Mg, Ni, Co, Fe,

Uważam, że złożoność rozwiązanego problemu naukowego, szeroki i dobrze zaplanowany zakres badań, rzetelność w jego realizacji zasługują na szczególną uwagę, w tym 2 wartościowe opublikowane prace: *Int. J. Hydrogen Energy* (2022) (IF = 7.139), *Materials* (2020) (IF = 2.972).

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej pt.: „Wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa mechaniczna synteza wodorków na bazie magnezu” stwierdzam, że spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z przepisami określonymi w Prawie o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 roku, art. 187 (Dz. U. z 2018 roku poz. 1668 ze zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

M/W