

30.06.2023 r.

## Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Magdy Pęska  
pt. **„Synteza wybranych stopów na bazie magnezu oraz ich właściwości w aspekcie zdolności do reakcji z wodorem”**

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

### Informacje ogólne

Ze względu na konieczność poszukiwania alternatyw dla wyczerpujących się zasobów paliw kopalnych na świecie, wodór jest rozważany jako nowe, odnawialne paliwo. Dobra jednostka magazynująca wodór powinna wykazywać się dobrą kinetyką procesu sorpcji i desorpcji, wysoką pojemnością sorpcyjną, praktycznymi właściwościami termicznymi, stabilną pracą.

Stopy i związki międzymetaliczne, które reagują z wodorem, tworząc wodorki metali, są najbardziej obiecującymi kandydatami do zastosowań przy magazynowaniu wodoru. Zastąpienie konwencjonalnych technologii, technologiami wodorkowymi może przyczynić się także do redukcji emisji gazów cieplarnianych.

Zaplanowane i zrealizowane w ramach rozprawy doktorskiej badania, dotyczące materiałów na bazie Mg dostarczają odpowiedzi na problemy natury poznawczej, wiążąc zagadnienia wiedzy o materiałach, jak i technologicznej.

Przedstawiona do recenzji rozprawa zestawia wyniki prac naukowych Doktorantki na temat syntezy i właściwości wybranych stopów na bazie magnezu z układów Mg-Li, AZ31+Li, Mg-Ag, Mg-Pd, Mg-Pt, pod kątem ich potencjalnych zastosowań w aspekcie budowy infrastruktury wodorowej. Rozprawa (193 strony tekstu wraz z tabelami i rysunkami) zawiera: Streszczenie, Przegląd literatury, Cel pracy, Technologie wytwarzania i metodyki badawcze, Wyniki badań, analiza i dyskusja, Podsumowanie badań i wnioski końcowe oraz Literatura - 192 pozycje, w tym 6 to współautorskie prace własne (International Journal of Hydrogen Energy, Energies (2x), Materials, Journal of Materials Research, Journal of Alloys and Compounds; 3 razy pierwszy autor). Badania w ramach rozprawy doktorskiej były częściowo finansowane z projektu nr 2018/31/B/ST8/01371 - Narodowe Centrum Nauki, pt. „Właściwości termodynamiczne stopów Mg-Pd oraz Mg-Pt”.

Nowatorski charakter recenzowanej rozprawy doktorskiej wynika z połączenie metody produkcji (mechanicznej syntezy) z optymalizacją składu chemicznego materiałów na bazie Mg. Wspomniana metoda syntezy wraz z optymalizacją składu chemicznego stopów zmienia mikrostrukturę i właściwości sorpcyjne wodoru. Zsyntetyzowane w ramach zrealizowanej rozprawy doktorskiej materiały są nową generacją materiałów wodorochłonnych.

Badania nad wodorkami metali/stopów nie dotyczą tylko poprawy właściwości już obecnie znanych

materiałów ale co ważniejsze wytwarzania nowej generacji tych materiałów, których właściwości mają być projektowane i sterowane w celu zapewnienia optymalnych właściwości aplikacyjnych.

### Ocena rozprawy doktorskiej

Istnieją trzy sposoby przechowywania wodoru: w postaci sprężonego gazu, w postaci cieczy oraz w postaci ciała stałego. Wodorki metali (MH) są w centrum uwagi, jako jeden z kilku wariantów magazynowania wodoru. Dotychczas wodorkowe materiały były wytwarzane za pomocą topienia łukowego bądź indukcyjnego i obróbki cieplnej. Jednak niska grawimetryczna pojemność magazynowania i słaba kinetyka procesu sorpcji-desorpcji w połączenie ze skomplikowanym procesem aktywacji ograniczyły praktyczne ich zastosowanie. Istotna poprawa właściwości wodorków metali może być osiągnięta poprzez wytworzenie stopów za pomocą nierównowagowych procesów produkcji takich jak mechaniczna synteza. Metoda ta jest powszechnie uważana za wysoce efektywną i tanią. Tworzenie nowych metastabilnych faz lub materiałów z fazą amorficzną na granicy ziaren oferuje szerszą dystrybucję dostępnych miejsc wiązania dla wodoru i tym samym powoduje zupełnie inny przebieg procesu wodorowania.

Wodorki metali otrzymane metodą mechanicznej syntezy oferują przełom w perspektywie zastosowań praktycznych. Ich właściwości wynikają z połączenia wielu czynników: składu stopu, właściwości powierzchni, mikrostruktury, wielkości ziarna i innych.

W Przeglądzie literatury Doktorantka omawiane szczegółowo zagadnienia związane z możliwymi sposobami magazynowania wodoru, tj.: w fazie gazowej, w fazie ciekłej oraz w fazie stałej ze wskazaniem ich zalet oraz wad. Opisała fazy międzymetaliczne wraz z określeniem ich termodynamicznych uwarunkowań, które predysponują je do tych zastosowań. Szczególnym zainteresowaniem Doktorantki był magnez i jego stopy, który budzi duże zainteresowanie pod kątem jego zastosowania do magazynowania wodoru, ze względu na swoje specyficzne właściwości takie jak możliwość odwracalnego zmagazynowania wodoru nawet do 7,6 % mas. i niski koszt. Problemem jest dość wysoka stabilność powstałego wodorku magnezu (rozkład w temperaturze 285°C pod ciśnieniem 1 bara). Dlatego też przedmiotem badań są stopy na bazie magnezu, w których dodatek innego metalu ma wpływ na poprawę właściwości termodynamicznych. Przegląd literatury kończy opis procesu mechanicznej syntezy, który umożliwia syntezę wodorków na bazie magnezu oraz proces reaktywnego mielenia, który w obecności wodoru pod ciśnieniem wpływa bardzo pozytywnie na właściwości termodynamiczne wodorków magnezu.

Zaproponowany zakres prac obejmuje ciąg badań od zaprojektowania stopów na bazie Mg do ich wytworzenia (metody: odlewanie, mechaniczna synteza, reaktywne mielenie), wraz szerokim spektrum technik charakteryzacji materiału. Ten zwięzły Przegląd literatury oparto na 163 pozycjach literaturowych.

Celem recenzowanej rozprawy doktorskiej była synteza stopów na bazie magnezu oraz porównanie reakcji zachodzących pomiędzy wodorem a magnezem, który występował w nich w formie roztworów stałych, mieszanin na bazie roztworów stałych z wydzieleniami wtórnymi, mieszanin podeutektycznych oraz faz międzymetalicznych. Materiały do badań otrzymano metodami odlewania, mechaniczną syntezą połączoną z wygrzewaniem oraz procesem reaktywnego mielenia w atmosferze wodoru.

Mając na uwadze założenie osiągnięcia zaplanowanych celów badawczych Doktorantka postawiła dwie hipotezy badawcze: i) skład fazowy stopów będzie bardziej wpływał na zdolność do reakcji stopów z wodorem niż skład chemiczny i sama zawartość magnezu w stopie nie jest czynnikiem wystarczającym do wystąpienia reakcji stopu z wodorem, ii) mechaniczna synteza pozwoli na bardzo skuteczne wytwarzanie faz międzymetalicznych na bazie magnezu, bez względu na różnice w gęstości i

temperaturze topnienia między magnezem a drugim składnikiem stopowym.

W celu realizacji tak postawionego planu badań Doktorantka wytworzyła stopy i zrealizowała czasochłonne badania reakcji zachodzących pomiędzy wodorem, a magnezem występującym w formie roztworów stałych, mieszanin na bazie roztworów stałych w tym mieszanin podeutektycznych oraz faz międzymetalicznych:

- i) badania przeprowadzono na kilkunastu odlewanych stopach z układu Mg-Li. W układzie Mg-Li, w ramach równowagi fazowej, występują dwa roztwory oraz ich mieszaniny. Mg i Li tworzą także stabilne wodorki. Wyniki badań na odlewanych stopach z układu Mg-Li porównano ze stopem magnezu AZ31 z dodatkiem litu, Zbadano wpływ zawartości litu na budowę fazową oraz na zdolność do absorpcji wodoru.
- ii) badaniu stopów będących roztworami stałymi z wydzieleniami wtórnymi oraz mieszaninami podeutektycznymi z układu Mg-Ag, które otrzymano metodą mechanicznej syntezy. Zbadano zdolności do absorpcji wodoru stopów bezpośrednio po procesie MA, oraz po obróbce cieplnej, którego celem było wskazanie różnic zachodzących podczas wygrzewania pod ciśnieniem wodoru, pomiędzy materiałem zdefektowanym po procesie otrzymywania, a materiałem w stanie równowagi, po procesie wygrzewania.
- iii) celem zobrazowania możliwych reakcji zachodzących między magnezem związanym w fazach międzymetalicznych a wodorem badania wykonano na stopach z układów Mg-Ag, Mg-Pd, Mg-Pt. Stopy otrzymano metodą mechanicznej syntezy i po procesie wygrzewania sprawdzano ich właściwości wodochłonne stosując wygrzewanie w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem wodoru.

W drugiej części pracy Doktorantka badała wpływ technologii otrzymywania stopów Mg-Pd oraz Mg-Pt na ich budowę fazową przed i po procesie wodorowania. Porównała również właściwości stopów z układu Mg-Ag otrzymane metodą odlewania ze stopami uzyskanymi za pomocą procesu mechanicznej syntezy.

Etapem końcowym prac były syntezy stopów typu Mg-Pd i Mg-Pt metodą reaktywnego mielenia pod ciśnieniem wodoru i badania ich właściwości termodynamicznych. W pierwszym etapie Doktorantka zsyntetyzowała wymienione stopy z mieszanin czystych składników odpowiadających wybranym fazom międzymetalicznym i porównała je ze stopami otrzymanymi w wyniku mielenia reaktywnego pod ciśnieniem wodoru wstępnie wytworzonych faz międzymetalicznych otrzymanych metodą mechanicznej syntezy.

Charakteryzacja stopów na bazie Mg obejmowała wpływu składu chemicznego i metody obróbki na skład fazowy i właściwości termodynamiczne stopów. Zastosowane do badań metody charakteryzacji, w postaci dyfrakcji rentgenowskiej, mikroskopii skaningowej oraz badania właściwości termodynamicznych są dobrane adekwatne i nie budzą zastrzeżeń. Przedłożona praca doktorska przedstawia analizę reakcji zachodzących pomiędzy wodorem a magnezem związanym w różnej postaci (roztwory, mieszaniny na bazie roztworów stałych w tym mieszaniny podeutektyczne, fazy międzymetaliczne). Uzyskane wyniki badań wykazały, że zdolność do absorpcji wodoru w badanych stopach na bazie Mg jest zależna od składu fazowego otrzymanych materiałów i jest tym większa im badana faza jest bogatsza w magnez. Uzyskane rezultaty badań wykazały, że mechaniczna synteza połączona z wygrzewaniem w atmosferze wodoru jest skuteczną metodą otrzymywania faz z układów Mg-Ag, Mg-Pd, MgPt w porównaniu z materiałami otrzymanymi metodami jakimi jak topienie czy odlewanie.

Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na sformułowanie następujące wnioski:

1. Rosnąca zawartość litu w stopach z układu Mg-Li wpływa na zwiększenie szybkości reakcji tych

materiałów z wodorem, co związane jest początkowo z tworzeniem stabilnego wodoru LiH, ale jego rosnąca zawartość wpływa negatywnie na reakcje zachodzące między magnezem a wodorem i maksymalna ilość wodoru zaabsorbowana przez magnez zmniejsza się w funkcji zawartości litu. Lit trwale wiąże wodór czyniąc materiał tylko częściowo odwracalnym w procesie termicznego rozkładu.

2. Mechaniczna synteza jest skuteczną metodą otrzymywania faz z układów Mg-Ag, Mg-Pd, MgPt pod warunkiem przeprowadzenia późniejszego wygrzewania celem doprowadzenia uzyskanych materiałów do stanu równowagowego.
3. Magnez reaguje z wodorem zarówno będąc pod postacią roztworu, mieszaniny podeutektycznej czy fazy międzymetalicznej z innym pierwiastkiem. Dominującym produktem zawsze jest wodorek magnezu. Właściwości powstałego wodoru magnezu są do siebie bardzo zbliżone i nie obserwuje się różnic w temperaturze rozkładu.
4. Proces technologiczny zastosowany do syntezy materiałów ma wpływ na budowę fazową, która decyduje o właściwościach termodynamicznych. Metoda topienia i odlewania stopów z układów Mg-Ag, Mg-Pt, Mg-Pd nie jest skuteczną metodą ich otrzymywania, mając na uwadze ich budowę fazową.
5. Stopy z układu Mg-Pt oraz Mg-Pd reagują z wodorem zarówno w wyniku wygrzewania pod ciśnieniem w atmosferze wodoru oraz w wyniku mielenia reaktywnego w wodorze.
6. Mielenie reaktywne pod ciśnieniem w atmosferze wodoru charakteryzuje się większą efektywnością procesu pochłaniania wodoru, niż tylko wygrzewanie w atmosferze wodoru.

Osiągnięciem zrealizowanej rozprawy doktorskiej są:

- i) badania interakcji wodoru z magnezem związanym pod różną postacią (roztworów, mieszanin na podstawie roztworów stałych, oraz faz międzymetalicznych),
- ii) badania właściwości stopów na bazie magnezu z metalami szlachetnymi (Pd, Pt, Ag),
- iii) badania reakcji wodoru ze stopami na bazie magnezu zachodzące podczas mielenia reaktywnego.

Przedstawiony zakres prac badawczych, zarówno w obrębie wytworzenia materiałów, jak ich charakterystyki został wybrany właściwie i świadczy, że Doktorantka potrafi zaprojektować program badań, dobrać odpowiednie techniki i zastosować je w praktyce.

#### Ocena przeprowadzonych badań i ich analizy

Cel pracy doktorskiej został osiągnięty. Doktorantka opracowała optymalne warunki otrzymywania wybranych stopów na bazie magnezu z układów Mg-Li, AZ31+Li, Mg-Ag, Mg-Pd, Mg-Pt, pod kątem ich potencjalnych zastosowań w aspekcie budowy infrastruktury wodorowej.

Realizacja badań umożliwiła na wyciągnięcie wniosków wynikających z badań wpływu składu chemicznego układów na ich właściwości termodynamiczne.

W pracy uzyskano interesujące poznawczo rezultaty i poprawnie je zinterpretowano. Za szczególnie wartościowe uważam opanowanie technologii otrzymywania stopów na bazie magnezu metodą mielenia reaktywnego w wodorze.

Rezultaty badań zawarte w rozprawie doktorskiej świadczą o szerokiej wiedzy Doktoranta w zakresie zagadnień inżynierii materiałowej. Badania te są spójne i wzajemnie się uzupełniają. Pracę kończy podsumowanie wyników badań. Zaprezentowane w rozprawie wyniki badań są istotnym krokiem w kierunku projektowania właściwości materiałów.

Zdaniem recenzenta pewien niedosyt budzić może, zwłaszcza wobec ogromu zamieszczonych w pracy doniesień literaturowych, brak szerszej dyskusji uzyskanych wyników badań w ujęciu całościowym, jak

również brak próby ich uporządkowania w zestawieniu tabelarycznym wraz z porównaniem z dotychczasowymi osiągnięciami w zakresie technologii wytwarzania wodorków na bazie magnezu.

### Uwagi dotyczące edycji pracy

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

Zagadnienia wymagające dodatkowych wyjaśnień:

#### - Przegląd literatury:

- rodz. 1.1 Zastosowanie wodoru w inżynierii materiałowej - „Inne wykorzystanie wodoru, związane poniekąd z jego absorpcją, wiąże się z jego zastosowaniem podczas obróbki materiałów magnetycznych.” – uwaga recenzenta: Opisany proces był badany przez Prof. R. Harrisa – HD proces. Doktorantka nie wspomina o procesie HDDR (Takehita), który jest 4-etapowym procesem i umożliwia produkcję proszków typu NdFeB o właściwościach anizotropowych (zob. M. Jurczyk, JAC 228 (1995) 172-176),
- podrozdz. 1.2.7 Reakcje materiałów na bazie faz międzymetalicznych z wodorem – „Ogólny wzór dla wodorków tworzonych przez fazy międzymetaliczne można zapisać jako  $AmBnHx$ . ... Liczby m,n,h są liczbami naturalnymi lub do nich.” – „lub do nich” – brak sensu; błąd liczba „h” powinno być „x”,
- str 46 - do materiałów do magazynowania wodoru w fazie stałej wprowadza się różne dodatki, aby manipulować właściwościami materiału. Mechaniczna synteza to ułatwia. „Manipulować” raczej zmieniać, optymalizować właściwości,
- w celu uniemożliwienia reakcji próbek z tlenem i wilgocią z powietrza podczas ich przenoszenia z komory do urządzenia (DSC i TGA) w komorze rękawicowej zalewano je wysokiej czystości oktanem. Pytanie recenzenta
- zabezpieczenie próbek proszkowych przed utlenieniem podczas badań XRD ?

#### - Wyniki badań, analiza i dyskusja

- rys 14 i 4.1.1 Badania wstępne z wykorzystaniem stopów Li+AZ31 – brak ilościowej analizy fazowej otrzymanych materiałów dot. próbek b) i c),
- str 65 - 4 wiersz od góry - na selektywnej reakcji z wodorem składników stopu - powinno być „reakcji”,
- rys. 22 - Rentgenowska analiza fazowa otrzymanych stopów Mg-Li – brak ilościowej analizy fazowej z obszaru dwufazowego,
- rys. 38 Stop S2\_AgMg - brak ilościowej analizy fazowej  $\epsilon$ -AgMg<sub>3</sub> i  $\epsilon'$  po procesie mechanicznego stopowania (str. 92), podpis pod rysunkiem „mechanicznej syntezy: i na str. 92 – 2 wiersz od góry „mechanicznego stopowania” – czym różnią się te procesy ?
- rys. 45 – brak ilościowej analizy fazowej z obszaru dwufazowego: S1\_MgPd i S3\_MgPd,
- rys. 52 - brak ilościowej analizy fazowej z obszaru dwufazowego: S1\_MgPt ,
- rys. 59 - brak ilościowej analizy fazowej z obszaru dwufazowego Mg-Pd: Mg- Mg<sub>85</sub>Pd<sub>14</sub>,
- podrozdz. 4.5.3 Przykłady na podstawie odlewanych stopów Mg-Ag – brak ilościowej analizy fazowej z obszaru wielofazowego,
- rys. 76. Dyfraktogramy czystego magnezu oraz próbek wykonanych z mieszanin czystych składników po mieleniu reaktywnym – brak ilościowej analizy fazowej z obszaru dwufazowego R1\_Mg\_MR, S1C\_MgPd\_MR,
- rys 83. Rentgenowska analiza fazowa próbek po procesie mielenia reaktywnego pod ciśnieniem wodoru z układu Mg-Pt oraz Mg-Pd – brak ilościowej analizy fazowej z obszaru wielofazowego S2\_MgPd\_MR, S1\_MgPd\_MR, S3\_MgPd\_MR, S2\_MgPd\_ME i S1\_MgPd\_MR,

Zagadnienia wymagające dyskusji naukowej:

1. str. 54 – wadą procesu mechanicznej syntezy jest zanieczyszczenie materiału wsadowego składnikami kul i cylindrów – stal hartowana. Czy zbadano wpływ zanieczyszczenie stopów żelazem i jaki to może mieć wpływ na jakość stopów i ich właściwości termodynamiczne ?
2. parametrem procesu mechanicznej syntezy jest też stosunek masy mielników do masy nasadowej proszków, tzw. parametr BPR (ball to powder ratio) - czy w trakcie realizacji prac analizowano wpływ parametru BPR na efekt procesu MA ?

3. str. 43 rozprawy w podrozdziale 1.3.1 Zastosowanie mechanicznej syntezy w materiałach do magazynowania wodoru, Doktorantka opisuje zalety procesu MA, pisząc m. in.: „W literaturze spotyka się wykorzystanie mechanicznej syntezy do rozdrobnienia materiałów przeznaczonych do magazynowania wodoru w taki sposób, aby uzyskać wielkość krystalitów na poziomie nanometrycznym. Takie wodorki mają bardzo dużą gęstość defektów, które mogą wpłynąć na przyspieszenie dyfuzji. Nanokrystaliczne związki międzymetaliczne nie będą wymagały przeprowadzenia aktywacji w wysokich temperaturach czy ciśnieniach. Porównując do materiałów mikrokryształicznych związki międzymetaliczne nanokrystaliczne otrzymane za pomocą mechanicznej syntezy, charakteryzują się lepszą zdolnością do pochłaniania wodoru w niskich temperaturach [158]”. To zalety procesu MA. Szkoda, że w części badawczej Doktorantka nie analizuje wpływu mikrostruktury otrzymanych materiałów na bazie Mg na właściwości termodynamiczne.
4. który z przebadanych stopów uznaje Doktorantka za najodpowiedniejszy do zastosowań praktycznych ?

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

### **Podsumowanie i wnioski końcowe**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska obejmująca logiczny ciąg badań, od zaprojektowania składu chemicznego i syntezy serii stopów, wybór najbardziej korzystnych składów, i przeprowadzenie na nich szczegółowych badań, zarówno strukturalnych, jak i termodynamicznych. Doktorantka wykazała, że potrafi zaplanować program badań zmierzających do rozwiązania problemu naukowego, dobrać właściwe metody syntezy i techniki badawcze, przeprowadzić badania i wyciągnąć z nich właściwe wnioski. Uzyskane wyniki badań mają zarówno cechy poznawcze, jak i aplikacyjne. Zastosowanie mechanicznej syntezy stopów do wytwarzania materiałów na bazie magnezu ma również cechy nowatorskie.

Zrealizowane badania łączące wiedzę z zakresu nauki o materiałach pozwoliły uzyskać istotne rezultaty o dużym znaczeniu poznawczym. Stworzono podstawy perspektywnego zastosowania otrzymanych wyników badań.

Uważam, że złożoność rozwiązanego problemu naukowego, szeroki i dobrze zaplanowany zakres badań, rzetelność w jego realizacji zasługują na szczególną uwagę, w tym liczne opublikowane prace – 5 współautorskich publikacji

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdy Pęska pt. „Synteza wybranych stopów na bazie magnezu oraz ich właściwości w aspekcie zdolności do reakcji z wodorem” spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z przepisami określonymi w Prawie o Szkolnictwie Wyższym i Nauce, z 20 lipca 2018 r. art. 187 (Dz.U. z 2018 r. poz.1668 ze zm.) i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

M/W