

dr hab. inż. Marek Nowak, prof. PP
Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Materiałowej

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Rzeszotarskiej
pt. „Mechanosynteza, struktura i właściwości kompleksowego wodorku typu
 $Mg_2Fe(X)H_6$ wytwarzanego z proszkowych substratów
 MgH_2 i 316L”

(podstawa opracowania: pismo Pana Dziekana Wydziału Nowych Technologii
i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego
w Warszawie, Profesora dr hab. inż. Krzysztofa Czupryńskiego z dnia 13 grudnia
2021 r.)

Wybór tematyki pracy

Autorka w pracy doktorskiej porusza ważne kwestie związane z materiałami stosowanymi do magazynowania wodoru w fazie stałej, porusza również aspekt ekonomiczny wytwarzania tego typu materiałów.

Rosnące zapotrzebowanie na energię związane z rozwojem cywilizacyjnym, ograniczone zasoby paliw kopalnych oraz negatywne skutki ich spalania dla środowiska powodują konieczność poszukiwania nowych alternatywnych źródeł energii oraz jej nośników. Również rozwój technologiczny urządzeń mobilnych, w tym pojazdów wymusza, konieczność opracowywania i rozwoju wydajnych źródeł energii. Największe nadzieje, jako obiecującym nośnikiem energii, wiąże się z wodorem. Głównym zagadnieniem z tym związanym jest potrzeba opracowania materiałów pozwalających na tanie i bezpieczne metody magazynowania wodoru czy też materiałów anodowych o odpowiednio dużej sprawności.

Metaliczne wodorki są materiałami o istotnym znaczeniu w technologii chemicznych źródeł prądu. Charakteryzują się wysoką gęstością energii, posiadają dobrą charakterystykę ładowania i wyładowania, akceptowalne temperatury absorpcji/desorpcji wodoru oraz nie posiadają w składzie szkodliwego kadmu.

W miarę jak rozwijają się badania nad wodorkami metali, w dużej mierze motywowane celem zwiększenia pojemności przechowywanego w nich wodoru, pojawiają się nowe, coraz bardziej zaawansowane ich zastosowania.

Metaliczne wodorki odwracalnie absorbujące wodór stanowią nadal jedną z istotnych grup materiałów, która cieszy się dużym zainteresowaniem naukowców, i wpisują się w aktualnie prowadzone badania dotyczące poszukiwania wydajnych metod magazynowania energii.

W swojej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Magdalena Rzeszotarska podjęła próbę wytworzenia i scharakteryzowania wybranych właściwości wodorku potrójnego typu $Mg_2Fe(X)H_6$ wytwarzanego z proszkowych substratów MgH_2 i stali 316L z wykorzystaniem mechanosyntezy. Prezentowana rozprawa doktorska ma charakter poznawczy i jej głównym założeniem jest poszerzenie stanu wiedzy na temat możliwości wytwarzania wodorku potrójnego typu $Mg_2Fe(X)H_6$ przy wykorzystaniu stali 316L w zastępstwie czystego żelaza. Ponadto w niniejszej pracy została podjęta próba określenia wpływ dodatków stopowych, takich jak Ni, Cr, obecnych w stali 316L na właściwości otrzymanego wodorku oraz ich wpływu na proces syntezy.

Uzyskane wyniki badań mogą być przydatne przy udoskonalaniu już istniejących materiałów do magazynowania wodoru. Otrzymane wyniki mogą być wykorzystane do uzyskania nowych nanomateriałów metalicznych, charakteryzujących się zwiększoną absorpcją wodoru i lepszymi właściwościami wodorownia.

Tematykę rozprawy uważam za istotną i ważną zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i znaczącą pod względem technologicznym. Jest ona aktualna i zgodna z trendami badawczymi w obszarze inżynierii materiałowej.

Cel i zakres rozprawy

Doktorantka na podstawie przeglądu literatury za cel pracy przyjęła zbadanie i opisanie zjawisk towarzyszących procesowi otrzymywania potrójnego wodorku typu $Mg_2Fe(X)H_6$ z wykorzystaniem procesu mechanosyntezy oraz użyciu jako składników

wyjściowych stali 316L oraz wodorku magnezu MgH_2 . Cel pracy doktorskiej został sformułowany poprawnie.

Autorka sformułowała także jedną tezę badawczą pracy:

Stal kwasoodporna AISI 316L, mimo swojej wysokiej odporności chemicznej oraz stabilności, z powodu indukowanej mechanicznie przemiany austenitu stopowego w martenzyt wywołanej wysokoenergetycznym mieleniem kulowym, reaguje z wodorkiem magnezu tworząc kompleksowy wodorek typu $Mg_2Fe(X)H_x$.

Strona edytorska rozprawy

Praca liczy 166 strony, zilustrowana jest 74 rysunkami i zawiera 14 tabel. Tytuł przedłożonej rozprawy doktorskiej został poprawnie zdefiniowany i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Treść rozprawy ujęto w 8 rozdziałach, w tym bibliografię oraz wykaz symboli i skrótów. W obrębie zasadniczych rozdziałów wydzielono logicznie powiązane podrozdziały, które pozwalają czytelnikowi na łatwy dostęp do interesujących zagadnień. Bibliografia zawiera 260 pozycji literaturowych. Część doświadczalna pracy została poprzedzona przejrzystym ujętym przeglądem literatury, w którym Pani mgr inż. Magdalena Rzeszotarska syntetycznie przedstawiła istotne zagadnienia związane z tematyką przedstawionej pracy. Część ta została napisana na podstawie analizy 245 pozycji bibliograficznych, co świadczy o dobrym rozpoznaniu zagadnień badawczych poruszanych w rozprawie. Wprowadzenie literaturowe obejmuje 2 pierwsze rozdziały, łącznie 69 stron. Autorka porusza w nich zagadnienia związane z wodorem jako nośnikiem energii, szeroko opisuje praktycznie wszystkie metody jego magazynowania od sposobów fizycznych (sprężanie, skraplanie), po metody przechowania wodoru w formie wodorków.

Cel oraz tezy pracy zostały przedstawione w trzecim rozdziale.

W rozdziale czwartym przedstawiono metodykę badań oraz opisano technologię otrzymywania wodorku. W tym samym rozdziale na 45 stronach rozprawy, zostały przedstawione wyniki badań i ich analiza.

W kolejnym z rozdziałów pt. „Podsumowanie i wnioski” obejmującym 5 stron doktorantka podsumowała uzyskane wyniki badań i przedstawiła 5 najważniejszych wniosków. Rozdział 6 zawiera bibliografię. Rozdział 7 zatytułowany „Załączniki” zawiera spis rysunków, tabel i wzorów.

Ocena przeprowadzonych badań i ich analizy

Materiały wodorochłonne są ważną grupą materiałów w technologii magazynowania energii, a nowym materiałom w tym obszarze zastosowań stawiane są coraz to większe wymagania, jeśli chodzi o ich właściwości. Uzyskanie coraz lepszych parametrów użytkowych materiałów wodorochłonnych odbywa się zarówno poprzez zmianę ich składów chemicznych, jak również poprzez kształtowanie mikrostruktury między innymi poprzez niekonwencjonalne metody wytwarzania.

Doktorantka w pracy badawczej do wytworzenia materiału wodorochłonnego wykorzystwała syntezę mechanochemiczną. Metoda ta jest procesem indukującym przemiany za pomocą aktywacji mechanicznej. Biorąc pod uwagę iż, jest to proces wpływający na zmianę potencjału termodynamicznego reagentów, pozwala to na wytworzenie materiałów o zróżnicowanym składzie fazowym.

Wytworzone w wyniku mielenia proszki Doktorantka charakteryzowała metodami mikroskopii SEM z detekcją elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), strukturę krystalograficzną - metodą XRD. Doktorantka przeprowadziła również badania przy użyciu różnicowej analizy kalorymetrycznej (DSC) i termogravimetrycznej (TGA). Zdolność absorpcji i desorpcji wodoru przez wytworzone stopy została określona poprzez wyznaczenie izoterm absorpcji-desorpcji wodoru.

Dobór i zastosowanie w pracy wielu metod badawczych należy ocenić pozytywnie.

Przeprowadzone eksperymenty, pozwoliły na uzyskanie interesujących z poznawczego punktu widzenia wyników, które zostały przez Autorkę poddane wnikliwej analizie i zostały poprawnie zinterpretowane. Dobrana metodyka badawcza oraz sposób opracowania wyników świadczą o dobrej znajomości tematyki badawczej. Pozwoliło to również na sformułowanie przez Autorkę pięciu wniosków:

- austenityczna stal kwasoodporna AISI 316L reaguje z wodorkiem magnezu w trakcie procesu wysokoenergetycznego mielenia kulowego, zarówno w atmosferze obojętnej jak i reaktywnej, tworząc wodorek kompleksowy na bazie żelaza i magnezu. Reakcja ta przebiega szybciej niż w przypadku próbek zawierających czyste żelazo.
- efektywność procesu syntezy dla próbek zawierających stal kwasoodporną, nie jest tak wysoka, jak w przypadku próbek syntezowanych z czystego żelaza (próbki te zawierają mniej wodoru). Mielenie reaktywne w atmosferze wodoru skutkuje większą zawartością masową wodoru w tego rodzaju próbkach.

- zsyntezowany w procesie mielenia kulowego w atmosferze wodoru ze stali 316L materiał wykazał zdolność absorpcji wodoru w temperaturze -50°C , co jest, według aktualnej wiedzy, najniższą zaobserwowaną temperaturą, w jakiej związku na bazie magnezu są w stanie zaabsorbować wodór.
- wykonana analiza parametrów sieci wytworzonych wodorków oraz porównanie ich równowagowych ciśnień desorpcji wyraźnie sugeruje, że powstający, w wyniku reakcji MgH_2 ze stalą 316L wodorek, jest tak naprawdę wodorkiem złożonym o strukturze regularnej typu K_2PtCl_6 , zbliżonej do Mg_2FeH_6 , ale o większym parametrze sieci. Dlatego też zaproponowano, iż tworzący się wodorek to związek typu $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})\text{H}_x$, w którym to atomy niklu i chromu podstawiają atomy żelaza w sieci krystalicznej.
- temperatury rozkładu wodorków typu $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})\text{H}_x$ są zbliżone do zwykle obserwowanych temperatur dekompozycji wodorków na bazie magnezu z różnymi katalizatorami, przy czym po mieleniu reaktywnym te temperatury są znacznie niższe niż po mieleniu w atmosferze obojętnej.

Wyniki badań zostały opublikowane w 3 recenzowanych artykułach naukowych (PW1-PW3) o zasięgu międzynarodowym oraz w postaci rozprawy doktorskiej.

Uwagi

Praca jest napisana poprawnie językowo i stylistycznie. Nie występują niedociągnięcia, które wpływałyby na poprawność uzyskanych wyników, czy jakość ich interpretacji. Jednak jak w przypadku każdej pracy wystąpiły drobne usterki, które nie mają większego znaczenia w ocenie pracy.

np. str. 87, rys 39 – Autorka raz stosuje, raz nie nawiasy w oznaczeniach rysunków
Doktorantka używa zamiennie w tekście opis stosowanej stali: kwasoodporna 316L, AISI 316L, austenityczna 316L, kwasoodporna, austenityczna. Można to potraktować jako synonimy jednak moim zdaniem dla przejrzystości w tekście należałoby zdecydować się na jedną formę.

Na str. 88. Zainteresowała mnie kwestia wpływu właściwości mechanicznych stali na wydajność procesu i właściwości otrzymanego materiału. Mógłbym prosić o kilka słów wyjaśnienia tego zjawiska.

Natomiast na stronie 16, na której przedstawiono informacje dotyczące liczby oktanowej wodoru pada stwierdzenie „Im ten parametr jest większy tym oczywiście

większa jest wartość danego paliwa.” Mam prośbę o wyjaśnienie jak należy rozumieć to stwierdzenie.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Magdaleny Rzeszotarskiej pt. „Mechanosynteza, struktura i właściwości kompleksowego wodorku typu $Mg_2Fe(X)H_6$ wytwarzanego z proszkowych substratów MgH_2 i 316L” mieści się w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Praca ma charakter nowatorski w zakresie podjętej tematyki badań. Wnosi oryginalny wkład do wiedzy a uzyskane wyniki są wartościowe oraz mają duże znaczenie praktyczne i poznawcze. Doktorantka zrealizowała przyjęty cel pracy oraz rozwiązała postawiony problem badawczy. Strona metodologiczna i merytoryczna jest poprawna, nie budzi zastrzeżeń.

Z pełnym przekonaniem mogę więc stwierdzić, że rozprawa doktorska spełnia wymagania formalne stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Magdaleny Rzeszotarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. inż. Marek Nowak, prof. PP