

dr hab. prof. UJD Wojciech Ciesielski

Częstochowa 07.02.2022

Instytut Chemii

Wydział nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych

Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy

im. Jana Długosza w Częstochowie

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

Przedmiotem niniejszej opinii jest praca doktorska, na podstawie której Pani mgr inż. Magdalena Rzeszotarska zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U z 2014 r. poz. 1852 z 2015 poz. 249, art. 16, 18 a i 21), z „Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego” (1.09.2011 Dz. U. Nr 196 poz. 1165), z „Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30 października 2015 r. (Dz. U z 2015 r. poz. 1842), Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku (Dz. U z 2018 r. poz. 261) ubiega się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk ścisłych w dyscyplinie nauki chemiczne.

Do opracowania recenzji wykorzystałem pracę doktorską w formie elektronicznej i papierowej przesłanych przez mi przez Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego w Warszawie.

Według uzyskanych przeze mnie informacji Pani mgr inż. Magdalena Rzeszotarska nie ubiegała się o nadanie stopnia doktora w innej jednostce.

Praca była częściowo finansowana z projektu PRELUDIUM nr UMO-2018/29/N/ST8/01417 otrzymanego z Narodowego Centrum Nauki (NCN) pt. „Badanie mechanizmów tworzenia wodorku żelazowo-magnezowego z austenitu stopowego w procesie mechanochemicznej syntezy”. Doktorantka jest kierownikiem tego projektu.

Recenzowana praca zawiera w rozdziale „Bibliografia” podrozdział, w którym znajdują się informacje o dorobku naukowym Doktorantki (rozdział 6). Wynika z niego, że jest ona współautorką 3 publikacji, które ukazały się w latach 2018-2022. Są one związane bezpośrednio z rozprawą doktorską. Analiza bibliograficzna wykazała, że Doktorantka jest jeszcze współautorką jednej pracy opublikowanej w 2018

roku. Wszystkie prace opublikowano w dobrych, uznanych międzynarodowo czasopismach z listy JCR. Praca oznaczona jako PW3 ukazała się po wysłaniu pracy doktorskiej do recenzji w styczniu 2022 roku.

OCENA PRACY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy stanowiącej podstawę ubiegania się w postępowaniu o nadanie stopnia doktora brzmi „Mechanosynteza, struktura i właściwości kompleksowego wodorku typu $Mg_2Fe(X)H_6$ wytwarzanego z proszkowych substratów MgH_2 i 316L”.

Praca ma format A4 i liczy 166 stron. Pierwszy rozdział to Wprowadzenie, po którym następuje Studium literaturowe, Cel i teza pracy, Badania własne, Podsumowanie i wyniki końcowe, Bibliografia i Załączniki - w sumie 7 rozdziałów. Zamieszczono też wykaz rysunków, Spis tabel i spis wzorów. Jest to układ klasyczny, a praca sumarycznie jest dość obszerna.

Przechodząc do poszczególnych rozdziałów należy stwierdzić, że wstęp literaturowy jest rozbudowany (strony 6-69). Rozpoczyna się on od Wprowadzenia omawiającego m. in. potrzeby magazynowania wodoru oraz trudności i problemów w opracowaniu techniki taniego pozyskiwania wodoru oraz jego bezpiecznego transportu i magazynowania. Już we wprowadzeniu Doktorantka zwraca uwagę na układ Mg-Fe wskazując na jego potencjalne zalety. Podaje także sposoby wytwarzania wodorków typu Mg-Fe-H.

Kolejny rozdział to tzw. Studium literaturowe. Doktorantka przedstawiła w nim rys historyczny dotyczący wodoru, wodoru jako nośnika energii i jego metodom magazynowania. Dużą część wstępu literaturowego Doktorantka poświęciła materiałom do magazynowania wodoru na bazie magnezu i jego złożonym wodorkom.

Najnowsze doniesienia literaturowe pokazują, że mechanochemia jest bardzo atrakcyjną i efektywną metodą pozwalającą na otrzymanie złożonych materiałów w wyniku bezpośredniej reakcji chemicznej z udziałem reagentów w postaci stałej, przy użyciu siły mechanicznej, bez zastosowania rozpuszczalnika bądź niewielkiej jego ilości. Praca Doktorantki wpisuje się w ten trend.

Praca Pani mgr inż. Magdaleny Rzeszotarskiej to przykład typowej pracy z zakresu chemii nowych materiałów. Stanowi ona fragment prowadzonych na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej im. Jarosława Dąbrowskiego w Warszawie badań dotyczących poszukiwań efektywnych i nietypowych układów do magazynowania wodoru.

Doktorantka w pracy postanowiła udowodnić postawioną przez siebie tezę: 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 $Mg_2Fe(X)H_x$.

Tezę tą stara się udowodnić poprzez poznanie zjawisk towarzyszących syntezie potrójnego wodorku typu $Mg_2Fe(X)H_6$ z wykorzystaniem stopowej stali 316L oraz wodorku magnezu MgH_2 .

Badania prowadzone były w trzech głównych kierunkach. Pierwsze dwa są niewątpliwie najciekawsze. Pierwszy z nich to dwuetapowa synteza wodorku Mg_2FeH_6 , w której substratami były materiały proszkowe stali 316L oraz MgH_2 . Pierwszy etap to wysokoenergetyczne mielenie kulowe proszków, w atmosferze argonu. Drugim etapem było wygrzewanie pod ciśnieniem wodoru uprzednio zmielonej mieszaniny proszków. Jako układ odniesienia Doktorantka otrzymała też Mg_2FeH_6 w sposób konwencjonalny, czyli z proszków czystego żelaza (α -Fe) oraz MgH_2 poświęcając sporo wysiłku optymalizacji tej syntezy.

Drugim ciekawym sposobem syntezy było reaktywne mielenie kulowe. Substraty MgH_2 i stali 316L mielono pod ciśnieniem około 50 bar wodoru. Podobnie jak w poprzedniej metodzie tak i tu wykonano także identyczną syntezę odniesienia z czystym żelazem.

Ostatnim kierunkiem badań było określenie jak główne składniki austenitu stopowego, stanowiącego substrat mechanosyntezy, wpływają na właściwości potrójnego wodorku żelazowo-magnezowego. Dodatkami tymi były nikiel oraz chrom. W tym wariantcie technologicznym przyjęto, iż wykorzystane zostanie reaktywne mielenie kulowe, z udziałem substratów w postaci związków modelowych: FeNi oraz FeCr. Syntezie poddano mieszaniny proszków MgH_2 oraz FeNi, następnie MgH_2 i FeCr. Takie mieszaniny mielono pod ciśnieniem wodoru wynoszącym około 50 bar.

Po przeprowadzonej syntezie wodorku Mg_2FeH_6 , opisanymi wyżej metodami, przystąpiono do analizy właściwości tak otrzymanego materiału.

Tutaj nasuwają mi się dwie uwagi:

Czy Doktorantka przeprowadziła syntezę mieszaniny proszków MgH_2 oraz FeNi, następnie MgH_2 i FeCr w atmosferze obojętnej (atmosfera Ar).

W mojej opinii nieprecyzyjnie także sformułowano tytuły rozdziałów II i III (strona 72). Nie było to mielenie kulowe wodorku Mg_2FeH_6 a raczej substratów (MgH_2 i stali 316L) w celu otrzymania Mg_2FeH_6 .

Bardzo proszę Doktorantkę o odniesienie się do tych kwestii.

Autorka rozprawy w swych badaniach wykorzystwała właściwie użyte techniki przygotowania próbek oraz techniki badawcze:

- komora rękawicowa Labmaster niemieckiej firmy MBraun
- młyny planetarne firmy Fritsch
- dyfraktometr rentgenowski Rigaku ULTIMA IV
- elektronowy mikroskop skaningowy Quanta 3D FEI

- urządzenie Sensys 3d (Setaram), służące wykonywaniu analizy DSC/TGA
- aparaturę typu Sieverts HTP1-S (Hiden Isochema)

Opis badań zajmuje 49 stron tekstu uzupełnionego informacjami zebranych w 7 tabelach i 32 rysunkach, przedstawiających liczne zależności parametrów odpowiedzialnych za przebieg badanych procesów i pokazujące strukturę układów.

Ciekawym rozwiązaniem jest umieszczenie danych w osobnym rozdziale, co nie zaciemnia opisu wyników istotnych z punktu widzenia interpretacji.

Dokumentację badawczą uzupełnia rozdział: „Dokumentacja uzupełniająca z badań właściwości zsyntezowanego materiału” zawierający 7 rysunków dotyczących wyników dotyczących morfologii zmielonych kulowo materiałów oraz wyników analizy DSC i TGA próbek po mieleniu kulowym.

Bibliografia (260 pozycji) jest aktualna i wskazuje na innowacyjność tematyki. Zawiera również powołania na prace własne Doktorantki.

Na podstawie przeprowadzonych przez siebie badań nad otrzymanymi układami Doktorantka potwierdziła postawioną na początku rozprawy doktorskiej tezę oraz wyciąga następujące wnioski:

1. Austenityczna stal kwasoodporna AISI 316L reaguje z wodorkiem magnezu zarówno w atmosferze obojętnej jak i reaktywnej, tworząc wodorek. Reakcja ta przebiega szybciej niż w przypadku układów zawierających czyste żelazo.
2. Proces syntezy z próbek zawierających stal kwasoodporną, atmosferze wodoru nie jest efektywny tak jak w przypadku próbek syntezowanych z czystego żelaza.
3. Zsyntezowany w procesie mielenia kulowego w atmosferze wodoru ze stali 316L materiał wykazał zdolność absorpcji wodoru w temperaturze -50°C ., to jest najniższej temperaturze, w której układy magnezu mogą absorbować wodór.
4. Powstający, w wyniku reakcji MgH_2 ze stalą 316L wodorek, jest wodorkiem o strukturze regularnej typu K_2PtCl_6 , zbliżonej do Mg_2FeH_6 , ale o większym parametrze sieci. 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.
5. Temperatury rozkładu wodorków typu $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})\text{H}_x$ są zbliżone do temperatur rozkładu wodorków na bazie magnezu z różnymi katalizatorami.
6. Po mieleniu reaktywnym temperatury rozkładu wodorków typu $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{Ni},\text{Cr})\text{H}_x$ są znacznie niższe niż po mieleniu w atmosferze obojętnej.

Niestety, jest to bardziej podsumowanie i brak mi w nim bardziej ogólnych wniosków wskazujących, że otrzymane wyniki stanowią podstawę do wskazania rodzajów układów Mg-Fe, które nadają się do otrzymania potencjalnych wydajnych układów do magazynowania wodoru.

Badania Doktorantki pozwalają także znaleźć odbicie w sferze badań rozwojowych i wdrożeniowych, w których Autorka:

- opracowała metody efektywnego otrzymywania układów ,
- wskazała, które układy można najwydajniej wykorzystać w produkcji materiałów do przechowywania wodoru,
- przedstawiła zbiór konkretnych i spójnych danych, dających możliwość planowania dalszych badań w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i przemysłowej,
- przygotowała możliwości wykorzystania wyników w wielu dziedzinach przemysłu elektrochemicznego - ocenę właściwości fizykochemicznych modelowych układów.

Jak już wskazałem powyżej tematyka jest innowacyjna, jednakże brakuje mi w pracy rozwinięcia kwestii analizy opłacalności potencjalnego wdrożenia tego typu rozwiązań do przemysłu. Moim zdaniem jest to w pracy napisane bardzo ogólnie. Chętnie usłyszę szerszą opinię Doktorantki na ten temat na obronie.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska pt. „Mechanosynteza, struktura i właściwości kompleksowego wodorku typu $Mg_2Fe(X)H_6$ wytwarzanego z proszkowych substratów MgH_2 i 316L” jest opracowaniem interdyscyplinarnym z wyraźnie określonymi elementami naukowymi o dużym potencjale aplikacyjnym, które wnoszą znaczący wkład w rozwój nowych materiałów. W związku z powyższym moja ocena pracy jest pozytywna.

Praca jest bardzo dobrze napisana co powoduje, że łatwo się ją czyta. Wstęp napisany jest ze znanstwem i dobrze wprowadza czytelnika w tematykę badań prezentowanych w pracy.

Strona graficzna pracy jest bardzo porządna, zaś edytorska - wprost wzorowa. Znalazłem zaledwie kilka literówek — np. na stronach 10, 30, 131. Zauważyłem także kilka niezręczności językowych lub żargonu np.: „ekologiczność” (strona 8), „iż całkowicie nierozłożony amoniak” (strona 28), “od resztek amoniaku” (strona 30) oraz spolszczeń słów anglojęzycznych np.: „dekompozycji” zamiast „rozkładu”. Oczywiście w żadnej mierze nie wpływają one na moją wysoką ocenę tej pracy.

PODSUMOWANIE

Przedstawioną do recenzji pracę oceniam wysoko. Doktorantka nie tylko przeprowadziła syntezę i analizę strukturalną nowych związków, ale też przeprowadziła badania ich właściwości sorpcji wodoru.

Wśród badanych związków i układów znalazła takie, które mają dobrze rokujące właściwości w kontekście tzw. „zero-waste”.

Mogę stwierdzić, że oceniana rozprawa spełnia kryterium nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a Doktorantka wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dyscyplinie, którą reprezentuje oraz posiada umiejętność prowadzenia badań naukowych.

Należy dodać, że problemy poruszane w pracy są ważne dla dyscypliny chemii nowych materiałów. Przeprowadzono starannie analizę fizykochemiczną układów, która może być przydatna przy planowaniu kolejnych związków służących magazynowaniu wodoru.

Złożona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki z 14 marca 2003 (Dz.U. z 2017 r. po. 1789 z późn. Zmianami) w związku art. 179 ust. 1 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz.1 669) i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Rzeszotarskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z uwagi na znaczenie naukowe i aplikacyjne uzyskanych wyników wnioskuję do Rady Wydziału o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Rzeszotarskiej. Dorobek naukowy Doktorantki jest dobry, obejmuje 4 publikacje. Ponadto Doktorantka jest kierownikiem projektu NCN. Ten bogaty dorobek i sukces związany z kierowaniem projektem NCN świadczy o dużym zaangażowaniu Pani mgr inż. Małgorzaty Rzeszotarskiej oraz zdecydowanie wzbogaca dotychczasową wiedzę, wyznaczając jednocześnie nowe obszary i kierunki badawcze.

Cesłata Wojcieszak

