



Dr hab. Krystyna Giza, prof. PCz  
Katedra Inżynierii Materiałowej  
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów  
Politechnika Częstochowska  
Al. Armii Krajowej 19  
42-200 Częstochowa

Częstochowa, 28.07.2020 r.

### RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr Grzegorza Kowalczyka  
pt. „Nowe stopy układów (Sm, Gd)-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn) dla systemów magazynowania  
wodoru oraz ogniów wodorkowych”, napisanej pod kierunkiem prof. dr hab. Volodymyra Pavlyuka  
oraz promotora pomocniczego dr Beaty Rożdżyńskiej-Kiełbik

*opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w  
Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza  
w Częstochowie dr hab. Roberta Majznera, prof. UJD (pismo z dnia 17.06.2020 r.)*

### Wybór tematyki pracy

Zastosowanie wodoru do wytwarzania energii może okazać się w przyszłości jednym z bardziej korzystnych rozwiązań problemów z dziedziny energetyki. Gaz ten coraz odważniej stosowany jest w rozwiązaniach komercyjnych. Wiele wskazuje, że w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat paliwem, które będzie zasilać znaczącą liczbę pojazdów i urządzeń elektronicznych stanie się wodór. Zmagazynowany wodór może być zużywany w różnej skali czasowej również dla zaspokajania potrzeb w zakresie energii cieplnej, elektrycznej lub przemysłu.

Obecnie uważa się, że najbezpieczniejszym sposobem do magazynowania i transportu wodoru są wodorki metali, które znalazły także zastosowanie w bateriach nikielowo – wodorkowych. Materiały wodorochłonne przydatne do opisanych zastosowań powinny charakteryzować się powolnym samorozładowaniem, łatwym uwalnianiem wodoru przy niewielkim wkładzie energii, zdolnością do absorpcji/ desorpcji znacznych ilości wodoru w przeliczeniu na jednostkę masy, a także dużą odpornością na korozję.

W ostatnich dziesięcioleciach znaczna część badań poświęcona jest poszukiwaniu nowych związków, które można wykorzystać w ogniach wodorkowych oraz przy opracowywaniu bezpiecznych systemów do magazynowania wodoru. Zdolność pochłaniania wodoru i jego mobilność w obrębie sieci krystalicznej są cechą wnętrza materiału i można je w pewnym stopniu poprawić poprzez zmiany składu chemicznego i struktury materiału.



Wiedzę o materiałach metalicznych Pan mgr Grzegorz Kowalczyk wykorzystał w celu spreparowania szeregu nowych wieloskładnikowych stopów odznaczających się zdolnością do efektywnego pochłaniania wodoru. Natomiast znajomość metod badawczych wchodzących w zakres pracy umożliwiła Doktorantowi analizę składu chemicznego i fazowego badanych materiałów oraz ocenę ich właściwości użytkowych, czyli zdolności do absorpcji / desorpcji wodoru oraz odporności korozyjnej.

Tematyka pracy doktorskiej jest bardzo aktualna i ma znaczenie zarówno teoretyczne jak i użytkitarne.

### Charakterystyka szczegółowa pracy

Praca zawiera 149 stron tekstu wraz z rysunkami i tabelami. Autor posiłkuje się 135 odnośnikami literaturowymi, w tym 3 artykułami, których jest współautorem. W części literaturowej Autor wszechstronnie i w sposób logiczny omawia zagadnienia związane z wykorzystaniem wodoru jako nośnika energii oraz przedstawia aktualny stan wiedzy na temat stopów i związków międzymetalicznych z układu Sm-Co i Gd-Co.

Cel pracy stanowi oryginalną koncepcję Autora. Polegała ona na wytypowaniu 10-ciu nowych stopów z układu Sm-Co-M oraz 12-stu z układu Gd-Co-M gdzie  $M = \text{Li, Mg, Al, Si, Sn}$ , które otrzymano w piecu łukowym w ochronnej atmosferze argonu. Należy tutaj podkreślić, że tematyka rozprawy doktorskiej jest bardzo złożona choćby z tego względu, że dotyczy skomplikowanych struktur jakimi są wieloskładnikowe fazy międzymetaliczne, którym Autor poświęca wiele miejsca w pracy. Doktorant przedstawia również wyniki badań strukturalnych oraz elektrochemicznych dla stopów na bazie  $\text{Tb}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaCo}_5$  oraz stopu  $\text{Gd}_5\text{Sn}_3$ , w którym cyna zostaje częściowo podstawiona litem lub magnezem poprzez domieszkowanie elektrochemiczne.

Do analizy fazowej i strukturalnej stopów Autor zastosował technikę dyfraktometrii rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z towarzyszącą jej spektroskopią promieniowania rentgenowskiego. Badania elektrochemiczne zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metod stało- i zmiennoprądowych. Dla dwóch wybranych stopów z układu Sm-Co-M oraz Gd-Co-M gdzie  $M = \text{Al}$  i  $\text{Li}$  zostały wykonane pomiary izoterm absorpcji/desorpcji wodoru oraz określona wydajność procesu desorpcji.

Otrzymane przez Doktoranta wieloskładnikowe stopy zawierają fazę  $\text{A}_2\text{B}_{17}$  lub  $\text{AB}_5$  bądź mieszaninę tych faz. Badane materiały charakteryzują się odwracalną zdolnością do absorpcji





wodoru, a efektywność procesów wodorowania zależy od składu fazowego i pierwiastkowego stopów jak również od sposobu ich nawodorowania. Doktorant wykazał, że zarówno domieszkowanie dwufazowych stopów Sm-Co-M, jak również związków typu RT<sub>5</sub> takimi pierwiastkami jak: Al, Mg, Li powoduje wzrost efektywności pochłaniania wodoru w stosunku do niedomieszkowanych stopów.

Przedstawiona przez Doktoranta dyskusja wyników oraz podsumowanie i wnioski końcowe w pełni uzasadniają postawioną tezę pracy.

### Ocena rozprawy doktorskiej

Do mocnych stron rozprawy zaliczam silne powiązanie badań z ich aspektem aplikacyjnym. Problem badawczy został zainspirowany konkretnymi potrzebami związanymi z poszukiwaniem nowych materiałów dla systemów magazynowania i przetwarzania energii. Potwierdzeniem użytecznego znaczenia wyników badań są dwa zgłoszenia patentowe, w których Doktorant jest współautorem.

Silną stroną osiągnięć Doktoranta jest uzyskanie wzrostu pojemności rozładowania dla stopów na bazie metali ziem rzadkich domieszkowanych glinem, litem oraz magnezem w porównaniu do związków niepodstawionych.

Ponadto, przeprowadzone eksperymenty elektrochemicznego magnezowania oraz litowania stopu Gd<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub> pod kątem zastosowania w bateriach litowo-jonowych lub magnezowo-jonowych, pozwoliły na uzyskanie interesujących z poznawczego punktu widzenia wyników, które zostały poddane przez Doktoranta wnikliwej analizie.

Potwierdzeniem docenienia osiągnięć Doktoranta jest jego dorobek naukowy. Doktorant opublikował 9 komunikatów konferencyjnych i 5 publikacji w czasopiśmie z listy JCR. Bogaty dorobek publikacyjny Autora, którego część stanowią prezentacje wyników badań zawartych w rozprawie doktorskiej, uważam za potwierdzenie jakości tych wyników przez środowisko naukowe.

Oprócz przedstawionych osiągnięć Doktoranta, jestem również zobowiązana do przekazania swoich uwag, z którymi oczywiście można dyskutować.

Jako metodę otrzymywania stopów Autor wybrał powszechnie stosowane przetapianie łukowe w atmosferze argonu. W pracy brakuje mi informacji na temat temperatury topienia pierwiastków składowych.



Jak widać z przedstawionych wyników badań, metoda topienia łukowego nie zapewnia stechiometrycznego przereagowania składników wysokotopliwych z Mg. W stopie  $GdCo_{4,6}Mg_{0,2}Li_{0,2}$ , maksymalna zawartość Mg jest na poziomie 0,3 % atomowych, a zawartość magnezu wynikająca ze stechiometrii stopu powinna być 10-cio krotnie wyższa. Wyniki analizy EDS nie potwierdziły obecności magnezu w próbce stopu  $Sm_2Co_{17-(x+y)}Mg_xLi_y$ ; Mg:Li 1,5:0,5 (tabela 14), a maksymalna ilość magnezu jaką udało się uzyskać w syntezowanych próbkach stopów z układu Sm-Co-Mg, to ok. 0,8% at. Zatem, czy nie należałoby podawać składu chemicznego stopów przy pomocy indeksów stanowiących procenty atomowe?

Jak zapobiec ubytkom magnezu w trakcie syntezy stopów mając na względzie dużą reaktywność tego pierwiastka i łatwość przechodzenia do fazy gazowej?

Biorąc pod uwagę, iż praca recenzowana dotyczy stopów zdolnych do pasywacji, brak szerszego omówienia tak ważnego zjawiska może budzić pewien niedosyt. Jest to o tyle ważne, że wiedza na ten temat jest potrzebna dla interpretacji wyników zachowania korozyjnego badanych stopów, której doktorant poświęcił niewiele miejsca.

Przedstawione wyniki pozwalają w sposób jakościowy ocenić tendencję stopów do absorpcji/desorpcji wodoru i rolę pierwiastka dotującego w tych procesach. W ramach dyskusji wyników zabrakło oceny wpływu struktury stopów na absorpcję wodoru.

Analizując wyniki badań, wydaje się, że nie tylko częściowe podstawienie kobaltu glinem, litem czy magnezem, ale również obecność fazy  $AB_5$  w stopach ma korzystny wpływ na ilość zaabsorbowanego/ zdesorbowanego wodoru przez badane materiały.

Najmniej korzystne wyniki uzyskano w przypadku elektrochemicznego wodorowania jednofazowych stopów typu  $A_2B_{17}$  (tabela 36). W przypadku wodorowania z fazy gazowej, również widać, że dla stopu dwufazowego zawierającego fazę  $A_2B_{17}$  oraz  $AB_5$  ( $Sm_2Co_{17-(x+x)}Al_xLi_y$ ) uzyskano 2-krotnie niższą wydajność procesu desorpcji, aniżeli dla stopu jednofazowego typu  $AB_5$  ( $GdCo_{4,6}Al_{0,2}Li_{0,2}$ ).

#### Uwagi szczegółowe

Str.26: Równania reakcji ładowania/ rozładowania podczas pracy ogniwa Ni-MH wymagają korekty

Str.47: Czy rzeczywiście jak sugeruje Autor „Wykonanie pomiarów w zakresie  $\pm 0,25V$  wokół potencjału korozyjnego powoduje, iż spełnione jest równanie Tafela” ?





Str. 50: W mianowniku równania (22) zamiast masy molowej związku powinna znaleźć się masa materiału aktywnego wyrażona w gramach

Autor proszony jest o doprecyzowanie stwierdzenia zawartego na str. 69 – ”Można zauważyć, iż wprowadzenie magnezu powoduje obniżenie wartości natężenia prądu poniżej -1A do maksymalnie -3,5A (trzykrotne zmniejszenie)”

Str. 113: Autor błędnie podaje jednostkę prądu ładowania

Str.114 – 115: Doktorant stwierdza, że „Przeprowadzono także badania chronopotencjometryczne oraz cyklicznej woltamperometrii... Przykładowe wyniki przedstawiono na rys.68 i 69”. Na rys.69 zostały przedstawione potencjokinetyczne krzywe polaryzacji, natomiast Autor nie pokazuje w pracy wyników badań woltamperometrii cyklicznej.

Str. 116: Autor twierdzi, że „... LaNi<sub>5</sub>, wykazuje bardzo dobre właściwości sorpcyjne oraz korozyjne.” Nie do końca zgadzam się z Doktorantem, ponieważ korozja tego materiału, spowodowana w głównej mierze obecnością silnie aktywnego elektrochemicznie lantanu, powoduje niekorzystne obniżanie się pojemności wodorowej materiału podczas kolejnych, powtarzających się cykli ładowania i rozładowania. W konsekwencji, trwałość elektrod ujemnych wykonanych z LaNi<sub>5</sub> jest ograniczona w przybliżeniu do 100 cykli.

Na wykresach przedstawiających krzywe polaryzacji, opis osi rzędnych wymaga korekty (za wyjątkiem rys. 69)

Str. 127: Autor dokonuje oceny odporności korozyjnej na podstawie wartości potencjału korozyjnego, twierdząc że „Badane ogniwo charakteryzuje się wysoką odpornością korozyjną (potencjał korozji wynosi -1,018 V)”.

W określonym środowisku korozyjnym materiały metaliczne o wyższym potencjale korozyjnym są bardziej odporne na korozję w sensie termodynamicznym. Podatność termodynamiczna na korozję w danym środowisku nie informuje nas jednakże o szybkości korozji, a ta, w obliczu aplikacji stopu, jest również bardzo istotna.

Pozycja literaturowa [54] i [103 ] to ta sama praca

Powyzsze niektóre uwagi krytyczne nie wpływają na bardzo pozytywną ocenę pracy.

### **Podsumowanie i wnioski końcowe**

Problematyka rozprawy dotyczy zdolności akumulowania wodoru i odporności korozyjnej nowej klasy materiałów na bazie stopów z układu Sm-Co-M i Gd-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn). Problem naukowy rozpatrywany w rozprawie jest całkowicie oryginalny, jako że dotąd w świecie



nie były badane tego typu stopy dla systemów magazynowania wodoru oraz ogniów wodorkowych. Tematyka przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej jest aktualna i zgodna z trendami badawczymi w dziedzinie nauk chemicznych. Autor wykazał się znajomością zagadnień stanowiących przedmiot pracy. Samodzielnie rozwiązał szereg problemów badawczych wymagających zarówno umiejętności prowadzenia eksperymentów, jak i odpowiedniego zasobu wiedzy niezbędnej do prawidłowej interpretacji otrzymanych wyników, a także wykazał się umiejętnością posługiwania się stosownymi technikami badawczymi. Omawiana rozprawa może stanowić podstawę do planowania dalszych szczegółowych badań, albowiem niektóre problemy badawcze zasygnalizowane w pracy są nadal otwarte.

Stwierdzam, że praca Pana mgr Grzegorza Kowalczyka pt.: „Nowe stopy układów (Sm, Gd)-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn) dla systemów magazynowania wodoru oraz ogniów wodorkowych” spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. wraz z późniejszymi zmianami i może być dopuszczona do dalszych etapów przewodu doktorskiego.