

Opinia rozprawy doktorskiej mgr Grzegorza Kowalczyka pt.

„Nowe stopy układów (Sm, Gd)-Co-M (M = Li, Mg, Al, Si, Sn) dla systemów magazynowania wodoru oraz ogniw wodorkowych”

Rozprawa doktorska mgra Grzegorza Kowalczyka jest prezentacją rezultatów Jego pracy naukowej wykonanej pod opieką naukową prof. dr hab. Wołodymyra Pavlyuka i dr Beaty Rożdżyńskiej-Kiełbik na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie.

Celem rozprawy doktorskiej było zbadanie możliwości **syntezy nowych stopów** układu Sm-Co oraz Gd-Co **oraz rozpoznanie ich elektrochemicznych własności** w ogniwach wodorkowych wypełnionych elektrolitem na bazie roztworu wodorotlenku potasu KOH. Przedmiotem badań było **określenie odporności** elektrod wykonanych z tych materiałów na korozję oraz ich zdolności do pochłaniania wodoru w procesie elektrolitycznego ładowania. Uzyskane wyniki składać się mają na poszerzenie wiedzy na temat możliwości wykorzystania wodoru jako źródła energii oraz zbadania efektywności przechowywania wodoru w postaci wodorków metali. Wybrane stopy zostały także poddane badaniom klasycznej, gazowej reakcji sorpcji/desorpcji wodoru.

W ramach realizacji głównego celu pracy syntezowano 22 próbki nowych stopy układów Sm-Co-M oraz Gd-Co-M, gdzie M = Li, Mg, Al, Si, Sn. Przeprowadzono ich analizę fazową za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz wykonano ich analizę ilościową metodami mikroskopii elektronowej i EDS.

Rozprawa doktorska wraz ze spisem 135 pozycji literaturowych liczy 149 stron. Do tekstu rozprawy dołączono listę 3 prac już opublikowanych, których współautorem jest mgr G. Kowalczyk lub prezentowanych w formie 9 komunikatów na krajowych lub międzynarodowych konferencjach naukowych.

W rozdziale „Metodyka badań” autor rozprawy omawia technologię preparatyki stopów i całą paletę wykorzystywanych metod pomiarowych dla pełnego scharakteryzowania ich własności i przydatności jako materiałów elektrodowych w ogniwach wodorkowych.

Podstawowym narzędziem stosowanym do analizy strukturalnej badanych materiałów były dwa dyfraktometry: - STOE wyposażony w lampę rentgenowską z anodą molibdenową oraz dyfraktometr - HZG-4 z lampą rentgenowską z anodą żelazną.

Otrzymane dyfraktogramy zostały poddane analizie z użyciem pakietu programów FullProf, poprzez porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych z teoretycznymi widmami z baz krystalograficznych Inorganic Crystal Structure Database oraz Pearson Crystal Structure Database. Analizę jakościową i ilościową zidentyfikowanych struktur krystalicznych wykonywano tzw. metodą Rietvelde. Metoda ta pozwala na udokładnienie parametrów strukturalnych materiału tj. parametrów sieci, współrzędnych atomów oraz statystyki obsadzenia pozycji węzłowych w komórce elementarnej wszystkich faz występujących w próbce.

Badania elektrochemiczne otrzymanych materiałów przeprowadzono w układzie trójelektrodowym na elektrochemicznej stacji pomiarowej CHI6054E (CH INSTRUMENTS, USA). Dla oceny podatności na korozję badanych stopów elektrodowych wyznaczano korozyjne charakterystyki stałoprądowe powszechnie znanr jako krzywe polaryzacji. Rejestracja krzywych polaryzacji w szerokim zakresie potencjału pozwala na wyznaczenie obszarów, w których dany stop ulega korozji czy też pasywacji. Interpretację rejestrowanych krzywych polaryzacyjnych wykonywano w oparciu o metodą ekstrapolacji krzywych Tafela. Pomiarów chronopotencjometrycznych wykorzystano do określenia wielkości pojemności rozładowania prądowego. Tego rodzaju dane informują czy i w jakim stopniu proces nawodorowania jest w pełni odwracalny, a tym samym czy możliwe jest zastosowanie badanego stopu jako materiału elektrodowego w bateriach typu NiMH.

Wyniki swoich badań przedstawił mgr G. Kowalczyk w rozdziale czwartym rozprawy w formie graficznej na 81- rysunkach i wykresach a dane liczbowe zebrał w 32 tabelach. Prezentację rozpoczyna od wyników badań układ Sm-Co-M, gdzie M = Li, Mg, Al, Si, Sn . Analiza fazowa 10 stopów tego układu wskazuje na obecność dwu faz o składach $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ oraz SmCo_5 , krystalizujących odpowiednio w typie struktury grupy przestrzennej $R-3m$ oraz w grupie przestrzennej $P6/mmm$ niezależnie od rodzaju domieszkowanego metalu w wyjściowym związku.

Na podstawie badań rentgenowskich i przeprowadzonej analizy Rietvelda stwierdzono, iż atomy domieszkowe podstawiają głównie pozycje atomów kobaltu w komórce elementarnej . I tak glin (max. 5 % at.), cyna (max. 6,1% at) i krzem (max 4,1% at.). Maksymalna ilość magnezu jaką udało się wprowadzić do sieci syntezowanych stopów to ok. 0,8% at. niezależnie od ilości magnezu użytego w procesie preparatyki. Za godny podkreślenia sukces autora można uznać wykazanie, że atomy Litu podstawiają kobalt w pozycji $9d$, natomiast cyna podstawia kobalt w pozycji $6c$ komórki elementarnej.

Z badań elektrochemicznych wynika, że podstawienie związków ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) pierwiastkami glinu i cyny nieznacznie wpływa na zmianę potencjał korozyjnego. Natomiast podstawienie magnezu oraz krzemu ma znaczny wpływ i obniża wartość tego potencjału.

Wyniki pomiarów voltamperometrycznych wskazują, że – wszystkie z badanych próbek były zdolne do magazynowania wodoru w pewnych, niestety, niewielkich ilości. Mimo tego niezbyt optymistycznego wyniku, autor pracy uznał za godne podkreślenia, że - wprowadzenie Al, Sn czy Mg z Li spowodował wzrost pojemności rozładowania odpowiednio o 312%, 156% oraz 243% w stosunku do niedomieszkowanego stopu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Recenzujący chce zwrócić uwagę autorowi, że choć wielkości procentowych wzrostów, zacytowane powyżej, są imponujące, to bezwzględne wartości pojemności prądowej badanych materiałów są w dalszym ciągu poniżej tych, których oczekuje się dla ich aplikacyjnych zastosowań. - Maksymalne pojemności rozładowania prądowego przedstawione w tabeli 20 rozprawy nie przekraczają wartości rzędu **0.2 [mAh·g⁻¹]** tj **około 0,43% wag** w przeliczeniu na procentową zawartość desorbowanego wodoru. Niewątpliwym jednak jest to, że podstawianie $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ wybranymi pierwiastkami polepsza inne właściwości np. powoduje zmniejszenie rezystancji i polepszenie przepływu ładunku między elektrodami.

Wyniki badania własności stopów układu Gd-Co-M, gdzie M = Li, Mg, Al, Si, Sn

Przedmiotem badań w tym układzie były dwa, analogiczne jak dla Sm, związki o stechiometrii $GdCo_5$ i Gd_2Co_{17} dotowane tymi samymi pierwiastkami.

Stwierdzono, że Li, Al, Sn, Si, Mg wprowadzane do sieci o strukturze typu $GdCo_5$ podstawiają obydwie pozycje Co (3g, 2c) j komórki elementarnej.

- wszystkie nowo otrzymane związki wykazują dość dobrą odporność na korozję oraz wysoką stabilność pracy..

- wprowadzenie domieszek do $GdCo_5$ powoduje wzrost pojemności

rozładowania o odpowiednio o 1%, 38,9 % oraz 13,3% w stosunku do wyjściowego stopu.

Każda z badanych próbek była zdolna do magazynowania pewnych ilości wodoru.

W procesie cyklowania, z każdym następnym cyklem następuje zmniejszanie pojemności prądowej rozładowania, co sugeruje na trwale wiązanie wodoru w elektrodzie.

Badania elektrochemiczne domieszkowanych stopów Gd_2Co_{17} wykazują mniejszą pojemność rozładowania w stosunku do stopów opartych na fazie $GdCo_5$. Ich maksymalne pojemności rozładowania wynoszą około $0,060mAh \cdot g^{-1}$.

W rozdziale IV.3 rozprawy mgr G. Kowalczyk przedstawił wyniki strukturalnych i elektrochemicznych badań dla 11 próbek izostrukturalnych faz z układu Tb-Ni o składzie Tb_2Ni_{17} domieszkowanych Mg oraz Sn. Rezultaty badań są przedstawione w Tabeli 39. Generalnie, uzyskane wyniki są bardzo podobne do tych, jakie autor obserwował dla strukturalnie analogicznych związków z układów Sm-Co i Gd-Co.

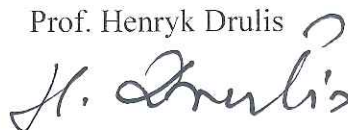
O ile decyzję autora o poszerzeniu rozprawy o badania układu Tb_2Ni_{17} można jakoś wytłumaczyć i uzasadnić to powiększenie objętości rozprawy wynikami badań kolejnych 14 próbek z układu typu LaT_5-xM_x ($T = Co, Ni; M = Al, Ge, Li$) na bazie $LaNi_5$ oraz $LaCo_5$, uznać można, jako brak wiary autora co do ilości i wartości uzyskanych dotychczas wyników. Nie jest to obciążający zarzut, ale zasady trzymania się zakresu rozprawy zatwierdzonej przez Radę Naukową, powinny być przestrzegane. W tym kontekście muszą niestety, również negatywnie ocenić i decyzję o włączeniu do rozprawy doktorskiej mgr G. Kowalczyka badań własności elektrochemicznych stopów na bazie Gd_5Sn_3 , której nie da się w żaden sposób uzasadnić. Nie neguję opinii promotora i doktoranta, że elektrochemiczne właściwości stopów typu A_5B_3 są, lub mogą być interesujące, to jednak mam wątpliwości co do słuszności decyzji, aby te badania były integralną częścią przedłożonej mi do recenzji rozprawy.

Całość rozprawy oceniam bardzo pozytywnie. Ilości przebadanych przez mgr G. Kowalczyka stopów oraz wartość poznawcza i naukowa uzyskanych wyników spełnia w pełni warunki stawiane tzw. badaniom przesiewowym. Badania tego typu należą do najtrudniejszych, żmudnych i wymagających szczególnej staranności a uzyskane wyniki wnoszą bardzo cenny wkład i pomoc w podejmowaniu decyzji dla dalszych badań w danej konkretnej dziedzinie. Szczególnie doceniam biegłość autor w preparatyce wyjątkowo trudnych w syntezie materiałów. Pragnę zwrócić także uwagę na umiejętności posługiwaniu się techniką dyfrakcji rentgenowskiej i sprawności w interpretacji bardzo złożonych widm XRD badanych stopów. Pan mgr G. Kowalczyk jest współautorem trzech pracach

opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Wyniki tam prezentowane, są częścią Jego pracy doktorskiej. Mam nadzieję, że pozostałe wyniki rozprawy zostaną również opublikowane w równie dobrych czasopismach. Na uwagę zasługują też i inne osiągnięcia naukowe. Mgr G. Kowalczyk jest współautorem 9 komunikatów konferencyjnych oraz dwu zgłoszonych patentów.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do zaopiniowania rozprawa doktorska mgr .G. Kowalczyka merytorycznym poziomem naukowym, atrakcyjnością tematu i wartością uzyskanych wyników, spełnia wymogi art.13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym (Dz.U. Nr. 65/2003 poz. 595 wraz z p. zmianami) i wnoszę o dopuszczenie autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. Henryk Drulis



Wrocław 8.08.2020