

Dr hab. Krystyna Giza, prof. PCz

Częstochowa, 18.09.2023 r.

Katedra Inżynierii Materiałowej

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów

Politechnika Częstochowska

Al. Armii Krajowej 19

42-200 Częstochowa

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej Pani mgr Karoliny Kluziak  
pt. „Synteza, struktura oraz właściwości elektrochemiczne stopów  $R_{1-x}T_xNi$  (R- metale ziem rzadkich, T- Ti, Zr) jako materiałów elektrodowych dla ogniw wodorkowych”,  
napisanej pod kierunkiem prof. dr hab. Volodymyra Pavlyuka  
*opracowana na zlecenie Przewodniczącego Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Jana Długosza w Częstochowie dr hab. Roberta Majznera, prof. UJD (pismo z dnia 20.07.2023 r.)*

### Wybór tematyki pracy

Wzrost zapotrzebowania na energię związany z rozwojem cywilizacyjnym oraz negatywne dla środowiska skutki spalania paliw kopalnych powodują konieczność poszukiwania nowych źródeł oraz nośników energii. Duże nadzieje wiąże się z wodorem, który typowany jest jako paliwo przyszłości. Obecnie wodór jest magazynowany głównie jako gaz sprężony pod wysokim ciśnieniem, jak również w postaci ciekłej w zbiornikach kriogenicznych. Obydwa rozwiązania są energochłonne i nie należą do najbezpieczniejszych.

W ostatnich dziesięcioleciach znaczna część badań poświęcona jest poszukiwaniu nowych materiałów do magazynowania wodoru, wśród których ważne miejsce zajmują stopy wodorochłonne, stosowane między innymi w ogniwach niklowo-wodorkowych (Ni-MH) czy hybrydowych zbiornikach na wodór. Jednym ze sposobów poprawy zdolności sorpcyjnych ww. materiałów jest modyfikacja ich składu chemicznego, struktury czy powierzchni.

W swojej pracy Pani mgr Karolina Kluziak zaproponowała syntezę i zbadanie właściwości elektrochemicznych nowych stopów typu  $R_{1-x}T_xNi$  pod kątem zastosowania w ogniwach Ni-MH. Praca koncentruje się na badaniach eksperymentalnych związanych z określeniem wpływu składu chemicznego i fazowego badanych materiałów na ich zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru. Podjęta przez Doktorantkę tematyka badawcza jest istotna zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia.

W świetle obecnego stanu zagadnienia tematykę rozprawy uznać należy za aktualną i zgodną z trendami badawczymi w obszarze zarówno nauk chemicznych jak i inżynierii materiałowej.

### **Tezy badawcze, cel i zakres rozprawy**

Autorka sformułowała dwie tezy badawcze.

1. Oddziaływania niklu z pierwiastkami f- elektronowymi (La oraz Gd) oraz d- elektronowymi (Ti oraz Zr) prowadzą do utworzenia nowych faz trójskładnikowych. Ich sposób tworzenia oraz równowagi między nimi pozwolą ustalić diagramy fazowe.
2. Wprowadzenie Zr i Ti do stopów R-Ni (R - metale ziem rzadkich takie jak La oraz Gd) powoduje tworzenie nowych faz międzymetalicznych, wykazujących zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru z korzystniejszymi właściwościami w stosunku do dwuskładnikowych stopów.

Na podstawie przeglądu literatury za główny cel pracy Pani mgr Karolina Kulawik przyjęła syntezę nowych stopów układu  $R_{1-x}T_xNi$  (R- metale ziem rzadkich, T- Ti, Zr), które będą wykazywały wysoką zdolność do pochłaniania wodoru, a jako cel szczegółowy badania strukturalne, analizę fazową, badania elektrochemiczne oraz ocenę wykorzystania badanych materiałów dla systemów magazynowania wodoru. Niektóre słowa do określenia celu naukowego badań nie są właściwe np. synteza, badania strukturalne, badania elektrochemiczne. Doktorantka wykonała wytopy serii stopów oraz badania strukturalne czy elektrochemiczne dla realizacji celu pracy i udowodnienia tez badawczych.

## Charakterystyka szczegółowa pracy i ocena rozprawy doktorskiej

Recenzowana rozprawa mgr Karoliny Kluziak zawiera 125 stron (łącznie ze streszczeniami w j. polskim i j. angielskim), 66 rysunków oraz 25 tabel. Bibliografia liczy 106 pozycji literaturowych (bez udziału publikacji Doktorantki). Około 41% cytowanych pozycji literaturowych jest opublikowane po 2010 roku. Znaczna część cytowanej literatury pochodzi z renomowanych czasopism o zasięgu międzynarodowym np. Journal of Applied Crystallography, Journal of Alloys and Compounds, International Journal of Hydrogen Energy, Journal of Power Sources. Cytowana specjalistyczna literatura z zakresu nauk chemicznych oraz inżynierii materiałowej gwarantuje, że w pracy opisano aktualny stan problematyki będącej przedmiotem opiniowanej rozprawy doktorskiej.

Dysertacja ma klasyczny układ, została podzielona na część literaturową, (stanowiącą około 30% tekstu), część eksperymentalną zawierającą metodykę badań oraz część poświęconą wynikom badań. Rozprawę zamykają rozdział z podsumowaniem i wnioskami, wykaz literatury, spis rysunków i tabel oraz dorobek naukowy Doktorantki.

Doktorantka jest współautorem 10 recenzowanych publikacji, w tym 8 notowanych na liście „filadelfijskiej” i liście ministerialnej o sumarycznej liczbie punktów ministerialnych wynoszącej 850. Z załączonego dorobku wynika, że mgr Karolina Kluziak, w latach 2017-2021 brała czynny udział w 16 konferencjach naukowych, gdzie prezentowała wyniki swoich badań zarówno w formie referatów jak i posterów. Ponadto, jako współpracownik naukowy uczestniczyła w realizacji projektu badawczego finansowanego przez NCN pt. „Nowe materiały elektrodowe  $RE_M_2$  oraz  $RE_5M_3$  (RE – pierwiastki ziem rzadkich, M - Sn, Pb, Sb) o zwiększonej wydajności i stabilności cyklicznej ogniw litowo – oraz sodowo-jonowych”.

W części literaturowej pracy Autorka podaje krótką charakterystykę pierwiastków (La, Ga, Sm, Ni, Ti oraz Zr) użytych do syntezy badanych materiałów metalicznych. W kolejnych rozdziałach omawia diagramy fazowe oraz przedstawia dane krystalograficzne związków międzymetalicznych układów dwuskładnikowych, takich jak La-Ni, Gd-Ni, Sm-Ni, Ni-Zr i Ni-Ti. W ostatnich dwóch rozdziałach opisuje metody magazynowania wodoru z uwzględnieniem związków międzymetalicznych oraz przedstawia ogólną

charakterystykę ogniw Ni-MH. W pracy brakuje mi rozdziału, w którym Doktorantka uzasadnia wybór tematu pracy w świetle przeglądu literatury.

Dla realizacji celu pracy mgr Karolina Kluziak przeprowadziła syntezę 29 stopów typu  $R_{1-x}T_xNi$  ( $R = La$  lub  $Ga$ ,  $T = Zr$  lub  $Ti$ ). Do obserwacji mikrostruktury i analizy fazowej badanych materiałów Autorka zastosowała technikę skaningowej mikroskopii elektronowej wraz z towarzyszącą jej spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego oraz rentgenowską dyfraktometrię proszkową. Badania elektrochemiczne przeprowadziła z wykorzystaniem metod stałoprądowych takich jak: potencjokinetyczne krzywe polaryzacji, woltamperometria cykliczna, chronopotencjometria. Dla stopów wytypowanych z układu Gd-Ti-Ni oraz La-Zr-Ni wykonała pomiary izoterm absorpcji/desorpcji wodoru.

Doktorantka przygotowała bogaty materiał doświadczalny oraz w prawidłowy sposób dobrała techniki badawcze. Przeprowadzone eksperymenty, pozwoliły na uzyskanie interesujących z poznawczego punktu widzenia wyników. Nie zostały one jednak poddane przez Autorkę wnikliwej analizie. Ponadto, Doktorantka wyciąga zbyt powierzchowne i czasem nieumotywowane wnioski. Na przykład, cytuję: *„Wprowadzenie tytanu poprawiło odpornością na korozję”* lub *„Dodatkowy składnik w postaci tytanu wpływa na poprawienie wartości potencjałów korozyjnych co powoduje wzrost odporności na korozję zsyntezowanych materiałów a także poprawę stabilności pracy”*.

Po pierwsze, istotne jest czy wyżej zacytowana konkluzja dotyczy stopów z układu La-Ti-Ni czy Gd-Ti-Ni, po drugie sformułowanie „poprawienie wartości potencjałów”, należałoby zastąpić np. stwierdzeniem, „podstawienie lantanu tytanem w stopie LaNi powoduje przesunięcie potencjału korozyjnego w kierunku anodowym”, po trzecie nie można dokonać oceny odporności korozyjnej tylko na podstawie wartości potencjału korozyjnego. 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.

Ponadto, Autorka nie uniknęła również błędów merytorycznych, redakcyjnych, nieścisłości oraz niezręcznych sformułowań.

1. Z układu spisu treści na str. 2 wynika, że nikiel, tytan oraz cyrkon należą do lantanowców.
2. W streszczeniu pracy Doktorantka pisze, cytując: „*Nowo zsyntetyzowane stopy do magazynowania wodoru na gazach ziem rzadkich: litu i gadolinu domieszkowane cyrkonem i tytanem charakteryzowały się wysoką stabilnością pracy ogniwa i dobrą odpornością na korozję*”.
3. Na str. 11 Autorka podaje wartość gęstości niklu większą o trzy rzędy wielkości, natomiast, na str. 58 niepoprawną jednostkę współczynnika dyfuzji.
4. Do błędów merytorycznych można zaliczyć również podawanie informacji niedokładnych lub niezgodnych ze stanem faktycznym. Na str. 5 Autorka stwierdza, że obecnie najczęściej spotykanym składem w komercyjnych akumulatorach niklowo – wodorkowych jest stop  $\text{LaNi}_5$ .
5. Dość niezręcznie i niezrozumiale brzmi wypowiedź ze str. 58, cytując: „*Różnica pików dla potencjałów pozwala na określenie z jakim procesem elektrodowym mamy do czynienia*”. Zachodzi pytanie, co rozumie Doktorantka pod pojęciem „Różnica pików dla potencjałów”
6. Str. 59-61, rozdział *Metodyka badań* powinien ograniczać się do informacji na temat technik stosowanych i związanych z przedmiotem badań pracy doktorskiej. Zatem, opis elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przedstawiony przez Doktorantkę w rozdziale 6.4.3 jest zbędny i niepotrzebnie zwiększa objętość pracy.
7. Str. 75, oznaczenie izoterm na rys. 54 nie jest zgodne z jego podpisem.
8. Str. 79, cytując: „*Przedstawione na rysunku 39 dane dotyczące potencjałów korozyjnych stopów z układu La-Ti-Ni iż tytan jako dodatkowy składnik wpływa na poprawę wartości potencjału korozyjnego co przekłada się na wzrost odporności badanych materiałów*”.
9. Str. 86, rozdział 9.3.1. *Potencjokinetyczne krzywe polaryzacji. Voltamperometria cykliczna*, w ww. rozdziale brakuje pomiarów voltamperometrycznych.
10. Str. 98, cytując: „*Największy efekt został zaobserwowany dla stopu  $\text{Gd}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Ni}$  i wynosi - 0,2773V*”.
11. Str.106, Autorka wyznaczyła tylko wartości potencjałów korozyjnych, a nie jak twierdzi, zbadała odporność na korozję poszczególnych stopów.

12. Na wykresach przedstawiających krzywe polaryzacji, opis osi rzędnych wymaga korekty. Na rys. 29 zarówno opis osi odciętych jak i rzędnych jest nieprawidłowy.

Brak jakiegokolwiek komentarza w rozdziałach 4.1.3 oraz 8.2 oprócz zamieszczonych tabel, czy rysunku, a także pewne nieścisłości oraz błędy redakcyjne wskazują, że Autorka pisała pracę w pośpiechu i ponownie nie przeczytała przed oddaniem do recenzji.

Poniżej wymieniam pytania/komentarze, co do których proszę, żeby Doktorantka ustosunkowała się i podjęła dyskusję:

1. Dlaczego dla badanych materiałów Doktorantka nie przeprowadziła identyfikacji faz porównując z danymi zawartymi w bazach danych (rys. 25, rys. 38, rys. 46 oraz rys. 57)?
2. Na przedstawionych przez Doktorantkę krzywych woltamperometrycznych (np. rys. 33, rys. 34) nie są widoczne piki związane z procesami utleniania i redukcji. Proszę wyjaśnić, dlaczego Doktorantka twierdzi, że przedstawione woltamogramy wskazują na odwracalność procesów elektrodowych.
3. Uzyskane przez Doktorantkę krzywe *ptc* pozwalają na pomiar ilości zaabsorbowanego/ zdesorbowanego wodoru przez badany materiał, a także umożliwiają wyznaczenie ciśnień równowagowych wodoru. Doktorantka w rozdziale 7.5 stwierdza jedynie, że: „Przeprowadzone pomiary sorpcji/desorpcji wodoru dla stopu  $La_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  wskazują, iż adsorbuje on wodór w temperaturze od  $30^{\circ}C$  do  $80^{\circ}C$ ” oraz, że „Najlepsze wyniki osiągnięte zostały w najniższej temperaturze”. Proszę o rozwinięcie i doprecyzowanie tego stwierdzenia, ponieważ z rys. 35 wynika, że ze wzrostem temperatury wzrasta ilość pochłoniętego wodoru przez stop  $La_{0.7}Zr_{0.3}Ni$ . Ponadto, proszę o wyjaśnienie dlaczego Doktorantka w rozdziale 9.4 stwierdza, że dla stopu  $Gd_{0.9}Ti_{0.1}Ni$ , w zakresie temperatur od  $30^{\circ}C$  do  $100^{\circ}C$  zaobserwowała powstawanie ortorombowej fazy wodorkowej, natomiast w publikacji przedstawionej w dorobku naukowym (str.122, poz. 3) podaje, że tworzy się regularna faza wodorkowa.
4. Badane przez Doktorantkę materiały ulegają pasywacji w środowisku alkalicznym. Autorka nie ustosunkowuje się, a nawet unika dyskusji na temat

interesującego porównania prądów w zakresie pasywnym dla badanych stopów na podstawie których można wnioskować o ich odporności korozyjnej.

5. Która z badanych grup materiałów wydaje się najbardziej perspektywiczna z punktu widzenia uzyskanych właściwości?

### Podsumowanie i wniosek końcowy

Problem naukowy rozpatrywany w rozprawie jest całkowicie oryginalny, jako że dotąd w świecie nie były badane stopy typu  $R_{1-x}T_xNi$  (R- metale ziem rzadkich, T- Ti, Zr) dla systemów magazynowania wodoru.

Uważam, że Autorka pracy zrealizowała zadania badawcze będące przedmiotem rozprawy. Uzyskane przez Panią mgr Karolinę Kluziak wyniki eksperymentalne poszerzają wiedzę o stopach typu  $R_{1-x}T_xNi$  (R- metale ziem rzadkich, T- Ti, Zr) pod kątem ich zastosowania w ogniwach Ni-MH.

Dlatego też, mimo wielu uwag krytycznych, uważam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy i w związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr Karoliny Kluziak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Krystyna Giza, prof. PCz