



Wojskowa  
Akademia  
Techniczna

Wydział  
Nowych Technologii i Chemii



Warszawa, dn. 18.09.2023r.

**Prof. dr hab. inż. Tomasz CZUJKO,**  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nowych Technologii i Chemii  
Wojskowa Akademia Techniczna  
ul. Kaliskiego 2  
00-908 Warszawa  
e-mail: [tomasz.czujsko@wat.edu.pl](mailto:tomasz.czujsko@wat.edu.pl); tel. 261839445

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej 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**”

Rosnące ograniczenia prawne wymuszające eliminację wykorzystywania naturalnych źródeł energii w postaci paliw kopalnych takich jak węgiel czy ropa naftowa powoduje coraz większe zainteresowanie alternatywnymi źródłami energii. Powszechnie stosowane są ogniwa niklowo-wodorkowe (NiMH), a swoją pozycję na rynku zdobywają nowe metody magazynowania energii elektrycznej w postaci ogniw litowo – jonowych czy sodowo – jonowych. Niemniej, nadal trwają prace nad poszukiwaniem nowych rozwiązań w zakresie materiałów elektrodowych nie zawierających rzadkich, drogich, trudno pozyskiwalnych oraz szkodliwych dla środowiska pierwiastków metalicznych.

**Stąd też podjęcie się przez Doktorantkę problematyki poszukiwania nowych materiałów elektrodowych opartych na układach La-Ti-Ni, La-Zr-Ni, Gd-Ti-Ni, Gd-Zr-Ni, posiadających fazy międzymetaliczne zdolne do pochłaniania wodoru, uważam za w pełni uzasadnione.**

Rozprawa doktorska Pani mgr Karoliny Kluziak, pod wyżej wymienionym tytułem, o łącznej objętości 125 stron, składa się ze spisu treści, streszczenia oraz obszernego przeglądu literatury obejmującego podrozdziały 1 – 5, tezy i celu pracy, szczegółowego opisu stosowanej metodyki badawczej (**rozdział 6**) oraz omówienia uzyskanych wyników badań

(rozdziały 7 – 10 ), stanowiącego rdzeń merytoryczny pracy. Praca ta kończy się podsumowaniem i wnioskami (rozdział 11), stosowaną bibliografią, spisem rysunków i tabel oraz dorobkiem naukowym Doktorantki.

W ramach przeglądu literatury (rozdziały 1 – 5) Doktorantka dokonuje charakterystyki pierwiastków wykorzystywanych w pracy (lantan, gadolin, samar, nikiel, tytan, cyrkon) oraz układów dwuskładnikowych (La-Ni, Gd-Ni, Sm-Ni, Zr-Zr oraz Ni-Ti), z uwzględnieniem układ równowagi fazowej oraz charakterystyki krystalograficznej tworzących się w ramach tych układów faz. Doktorantka przybliżyła także problematykę magazynowania wodoru, kładąc nacisk na wykorzystanie faz międzymetalicznych zdolnych do pochłaniania wodoru, w tym  $\text{LaNi}_5$  oraz faz międzymetalicznych z układów Ti-Ni oraz Zr-Ni. Ponadto, Doktorantka przedstawia charakterystykę typowych elektrod wykorzystywanych w ogniwach wodorowych wraz z ich zasadą działania i zastosowaniem. Zważywszy na cel i zakres pracy oraz stawiane w dalszej części tezy szkoda, że Doktorantka nie pokusiła się o charakterystykę potrójnych układów równowagi La-Ti-Ni, La-Zr-Ni, Gd-Ti-Ni, Gd-Zr-Ni, będących przedmiotem wnikliwych badań przedstawionych w tej pracy. Ponadto, charakteryzując fazy wodorkowe oparte na fazach międzymetalicznych warto podać entalpie ich tworzenia, pojemność maksymalną, ciśnienie równowagowe w temperaturze pokojowej, temperaturę dla ciśnienia równowagowego 1 atm lub parametry elektrochemiczne określające ich wartość jako materiałów elektrodowych.

W dalszej części Doktorantka omawia w sposób zwięzły postawioną **tezę i cele pracy** postulując, iż „oddziaływania niklu z pierwiastkami f-elektronowymi (La oraz Gd) oraz d – elektronowymi (Ti oraz Zr) prowadzą do utworzenia nowych faz trójskładnikowych, a ich sposób tworzenia oraz równowagi między nimi pozwolą ustalić diagramy fazowe.” Natomiast, „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”.

Jako cel zasadniczy Doktorantka postawiła sobie syntezę nowych stopów z układu  $\text{R}_{1-x}\text{T}_x\text{Ni}$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr), które będą wykazywały wysoką zdolność do pochłaniania wodoru wraz z ich analizą strukturalną, fazową, badaniami elektrochemicznymi oraz charakterystyką sorpcji wodoru nowo otrzymanych stopów i oceną ich wykorzystania jako materiałów dla systemów do magazynowania wodoru, jako celem szczegółowym.

Pewnym mankamentem tego elementu pracy jest brak jednoznacznie sformułowanego powiązania wniosków płynących z analizy części literaturowej ze stawianą tezą i wynikającymi z niej celami pracy.

**Rozdział 6** poświęcony jest metodyce prowadzonych badań z uwzględnieniem charakterystyki stosowanych materiałów oraz opisowi procesu wytopu materiałów wieloskładnikowych i zastosowanych technik oraz metod analitycznych (SEM/EDS, XRD wraz z metodą Rietvelde, badań elektrochemicznych oraz absorpcji wodoru z fazy gazowej).

Trochę niezrozumiały dla recenzenta jest dydaktyczny charakter opisu stosowanych technik badawczych, powszechnie znanych, a jednocześnie pozbawiony często istotnych parametrów pomiaru lub procesu pozwalających na ich odtworzenie. Co prawda, część z tych informacji pojawia się przy opisie wyników, ale ten rozdział jest zdecydowanie lepszym miejscem na ich umieszczenie. Przykładem jest chociażby opis metodyki obliczeń struktury elektronowej TB LTMO-ASA. Ponadto, znacznym utrudnieniem w czytaniu i zrozumieniu układu pracy jest brak listy próbek/składów chemicznych wytapianych i badanych stopów trójskładnikowych.

W **rozdziałach 7 - 10** przedstawiono wyniki badań i ich dyskusję, obejmujące wyniki analizy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), obliczeń teoretycznych struktury elektronowej, badań elektrochemicznych oraz badań sorpcji/desorpcji wodoru w fazie gazowej, dla wybranych faz międzymetalicznych.

Tutaj także pojawiają się pewne zastrzeżenia zarówno w obszarze terminologii jak i sposobu prowadzenia badań czy interpretacji wyników. Przede wszystkim, pomyłono pojęcia analizy fazowej i strukturalnej, gdzie analizę fazową określono jako analizę struktury i składu chemicznego, a analizą strukturalną określono wyniki badań XRD. Ponadto, poza przedstawionymi zdjęciami mikrostruktur wykonanymi przy małym powiększeniu należałoby je wzbogacić o zdjęcia wykonane przy większym powiększeniu jednoznacznie obrazującymi niehomogeniczność badanych stopów wraz z identyfikacją obszarów mikroanalizy składu chemicznego. Wyniki mikroanaliz należałoby przedstawić w formie uśrednionej ze wskazaniem wartości błędu pomiarowego, warunków wykonywania badania (napięcie przyspieszające wiązki, standaryzacja lub jej brak) i przykładowych położen pików energetycznych EDS.

Kontrowersyjny jest też sposób przedstawiania i analizy fazowej w oparciu o badania XRD, gdzie na przedstawionych rysunkach zobrazowano jedynie zbiorcze dyfraktogramy dla

poszczególnych stopów bez wskaźnikowania i identyfikacji poszczególnych pików i faz. Pozwoliłoby to, w połączeniu z wynikami EDS, na możliwość postulowania co do faz międzymetalicznych występujących w tych stopach. Bardzo przydatne byłyby też układy równowagi stopów potrójnych, o ile są dostępne.

**Rozdział 5** zawiera syntetyczną formę wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Struktura pracy jest typowa dla prac doktorskich, a sama praca zasadniczo napisana jest prawidłowym językiem technicznym, z wykorzystaniem bogatej literatury o zasięgu międzynarodowym. Niemniej, pojawiają się w pracy pewne nieprawidłowości terminologiczne, które wskazano powyżej.

Doktorantka wnikliwie bada dwadzieścia dziewięć stopów określając ich strukturę wraz z określeniem składu chemicznego ujawnionych faz. Ważnym elementem opiniowanej pracy jest wnikliwa i obszerna analiza właściwości elektrochemicznych wytwarzanych stopów.

Na podkreślenie zasługuje mnogość i zaawansowanie zastosowanych metodyk badawczych, świadczący o dojrzałym podejściu Autorki rozprawy do prowadzonych badań oraz umiejętności prowadzenia pracy naukowej.

Praca kończy się podsumowaniem zrealizowanych wyników badań w formie wniosków. Autorka wykazuje znajomość zagadnienia, zwłaszcza w obszarach elektrochemii badanych materiałów, przedstawia charakterystykę strukturalną tworzących się stopów, w ścisłym połączeniu z właściwościami elektrochemicznymi i sorpcyjnymi wodoru.

Recenzowana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu, z wykorzystaniem zaawansowanych metod badawczych, poparte analizą uzyskanych wyników.

Do pewnych mankamentów recenzowanej pracy zaliczyłbym:

1. Brak przynajmniej próby przedstawienia charakterystyki potrójnych układów równowagi dla stopów typu **La-Ti-Ni**, **La-Zr-Ni**, **Gd-Ti-Ni**, **Gd-Zr-Ni**, będących przedmiotem badań przedstawionych w tej pracy.
2. Charakterystykę faz wodorkowych w przeglądzie literatury przedstawiono z pominięciem typowych parametrów charakteryzujących te materiały pod kątem magazynowania wodoru.
3. Brak jednoznacznie sformułowanego powiązania wniosków płynących z analizy części literaturowej ze stawianą tezą i wynikającymi z niej celami pracy.

4. Dydaktyczny charakter opisu stosowanych technik badawczych oraz brak opisu metodyki obliczeń struktury elektronowej TB LTMO-ASA w części metodycznej.
5. Brak listy próbek/składów chemicznych wytapianych i badanych stopów trójskładnikowych.
6. Nie podano w jakich warunkach prowadzono homogenizację wytapianych stopów (atmosfera ochronna/próżnia).
7. Niewłaściwie określono pojęcia analizy fazowej i strukturalnej, gdzie analizę fazową określono jako analizę struktury i składu chemicznego, a analizą strukturalną wyniki badań XRD.
8. Brak obserwacji mikrostrukturalnych przy odpowiednio dużych powiększeniach pozwalających na jednoznaczne zobrazowanie niehomogeniczność badanych stopów wraz z identyfikacją obszarów mikroanalizy składu chemicznego.
9. Wyniki mikroanaliz należałoby przedstawić w formie uśrednionej ze wskazaniem wartości błędu pomiarowego, warunków wykonywania badania (napięcie przyspieszające wiązki, standaryzacja lub jej brak) i przykładowych położenia pików energetycznych EDS.
10. Dla badań XRD na przedstawionych rysunkach zobrazowano jedynie zbiorcze dyfraktogramy dla poszczególnych stopów bez wskaźnikowania i identyfikacji poszczególnych pików i faz.
11. Na Rys. 35 brak jest informacji jakie są to procenty koncentracji wodoru atomowe, czy wagowe. Jest to o tyle istotne, iż same krzywe PCT nie posiadają typowego plato, co mogłoby wskazywać jedynie na roztworowe rozpuszczanie się wodoru w strukturze badanego stopu.
12. W komentarzu do Rys. 36 Doktorantka stwierdza „Na dyfraktogramie znajdującym się powyżej widoczny jest pojedynczy pik przy stopniu około  $37^\circ$ , potwierdza on, iż powyższy stop jest w stanie tworzyć stabilne formy wodorku.” Jest to dość mocna teza zważywszy na fakt, że dyfraktogramy nie posiadają identyfikacji pików.
13. W rozdziale 9.4 Doktorantka pisze „Uwodornienie w fazie gazowej stałego roztworu  $Gd_{1-x}Ti_xNi$  ( $x = 0 - 0.5$ ) w zakresie temperatur od  $30$  do  $100^\circ\text{C}$  wykazało powstanie ortorombowej fazy wodorkowej”. Na jakiej podstawie stwierdzono jaka to faza, o jakim wzorze i strukturze krystalicznej?
14. W tym samym rozdziale oraz we wnioskach wyjaśnienia wymaga na jakiej podstawie postulowano, iż „W poniższym zakresie temperatur ortorombowy wodorek  $Gd_{1-x}Ti_xNi$

ulega rozkładowi na dwa sześciennie wodorki  $GdH_{3-x}$  oraz tetragonalną fazę  $TiNiH_x$  które są stabilne.”

15. We wnioskach Doktorantka stwierdza „W przypadku układu Gd-Ti-Ni przeprowadzona analiza strukturalna pozwala na stwierdzenie, iż istnieje roztwór stały między fazami binarnymi GdNi i TiNi. Ponadto zsyntezowane próbki wykazują się wysoką amorficznością”. Na podstawie, których wyników przedstawionych w pracy Doktorantka, pokusiła się o taki wniosek.

Należy zauważyć, iż przedstawione przeze mnie uwagi nie mają decydującego wpływu na końcową ocenę wartości merytorycznej pracy, a jedynie wymagają pewnych wyjaśnień i szerszej dyskusji oraz mają stanowić dla Doktorantki pewne wskazówki przydatne w dalszej pracy badawczej.

Natomiast, do oryginalnych osiągnięć Doktorantki o charakterze technologicznym i poznawczym zaliczam:

1. Otrzymanie nowych stopów z układów La-Zr-Ni, La-Ti-Ni, Gd-Ti-Ni oraz Gd-Zr-Ni charakteryzujących się wysoką odpornością na korozję, a także stabilną pracą ogniwa.
2. Określenie roli czasu ładowania oraz dodatku tytanu na czas rozładowania ogniwa.
3. Określenie wpływu cyrkonu na wartości potencjałów korozyjnych oraz wzrost czasu rozładowania ogniwa.
4. Stwierdzenie zdolności do sorpcji/desorpcji wodoru stopów  $La_{0.7}Zr_{0.3}Ni$  oraz  $Gd_{0.9}Ti_{0.1}Ni$ .

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, przybliżającą problematykę wytwarzania nowych stopów trójskładnikowych.

Celem pracy było uzyskanie nowych materiałów na bazie stopów z układów trójskładnikowych  $R_{1-x}T_xNi$  (R – metale ziem rzadkich, T-Ti, Zr), które będą wykazywały wysoką zdolność do pochłaniania wodoru wraz z ich analizą strukturalną, fazową, badaniami elektrochemicznymi oraz charakterystyką sorpcji wodoru nowo otrzymanych materiałów i oceną ich wykorzystania jako materiałów dla systemów do magazynowania wodoru i **cel ten zasadniczo został osiągnięty.**

Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada starannie opracowaną szatę graficzną oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację z badań własnych.

Uważam, że przedłożona do recenzji praca świadczy o znaczącej wiedzy ogólnej Doktorantki oraz umiejętności prowadzenia badań naukowych, a także w pełni odpowiada wymaganiom ustawowym stawianym rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.



