



Wojskowa
Akademia
Techniczna

Wydział
Nowych Technologii i Chemii



Warszawa, dn. 14.07.2023r.

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.czujko@wat.edu.pl; tel. 261839445

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Marty Balińskiej
pt. „Diagramy fazowe oraz struktury związków międzymetalicznych układów
trójskładnikowych na bazie cyrkonu”

Gospodarka wodorowa, traktująca wodór jako nośnik taniej i ekologicznie wytwarzanej energii, wymaga rozwiązania szeregu problemów technologicznych, w tym także efektywnej, taniej i bezpieczniejszej metody magazynowania wodoru. Jednym z rozwiązań mogą być wodorki oparte o fazy międzymetaliczne.

Odkryty pod koniec lat 80-tych stop TiZrVFeCrMn był pierwszym materiałem zawierającym cyrkon, który wykazywał zdolność do pochłaniania wodoru (ok.2%wag.). Stąd też podjęcie się przez Doktorantkę problematyki tworzenia faz trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, faz dwuskładnikowych Zr_2T (gdzie $T = Fe, Co, Ni, Cu$) oraz roztworów stałych tworzących się na podstawie $Zr_2T_{1-y}M_y$ i $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ ($M = Al, Sn, Bi$), zdolnych do pochłaniania wodoru uważam za w pełni uzasadnione.

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Balińskiej pod wyżej wymienionym tytułem, o łącznej objętości 161 stron, składa się ze spisu treści, streszczenia, wprowadzenia oraz obszernego przeglądu literatury (**rozdział 1**) obejmującego podrozdziały 1.1 – 1.6, tezy i celu pracy (**rozdział 2**), szczegółowego opisu stosowanej metodyki badawczej (**rozdział 3**) oraz omówienia uzyskanych wyników badań (**rozdział 4**) obejmującego 3 podrozdziały,

UNIwersytet

JANA DŁUGOSZA W CZĘSTOCHOWIE Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, ul. gen. Witolda Urbanowicza 2, 00-908 Warszawa

RADA DS. NADAWANIA STOPNI NAUKOWYCH

NIP: 527-020-63-00, REGON: 012122900, www.wat.edu.pl

I STOPNI W ZAKRESIE SZTUKI

ul. Waszyngtona 4/8, 42-217 Częstochowa

Wpłynęło 19.07.2023r. S

stanowiące rdzeń merytoryczny pracy. Praca ta kończy się wnioskami, dorobkiem Doktorantki oraz stosowaną bibliografią.

W **rozdziale 1** Autorka dokonuje wnikliwego przeglądu literatury (212 pozycji) obejmującego dane literaturowe dotyczące diagramów fazowych i struktur krystalicznych znanych związków w układzie podwójnym, związanych z badanymi układami trójskładnikowymi Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi. Scharakteryzowała układy trójskładnikowe podobne pod względem struktury elektronowej do badanych układów. Przeanalizowała główne metody dotyczące przechowywania wodoru na bazie wodorków metali i ogniów wodorkowych, ze szczególnym uwzględnieniem wodorków cyrkonu i jego stopów.

W **rozdziale 2** Doktoranta omawia w sposób zwięzły dwie postawione tezy i cele pracy postulując, iż oddziaływania cyrkonu z pierwiastkami d-elektronowymi i p-elektronowymi prowadzą do utworzenia nowych związków trójskładnikowych, a sposób tworzenia oraz równowagi między nimi pozwolą ustalić diagramy fazowe.

Ponadto, podstawienie pierwiastków d-elektronowych (Fe, Co, Ni, Cu) pierwiastkami p-elektronowymi (Al, Sn, Bi) oraz podstawienie cyrkonu magnezem powoduje tworzenie nowych związków międzymetalicznych, wykazujących zdolność do efektywnego pochłaniania wodoru.

Rozdział 3 poświęcony jest metodyce prowadzonych badań z uwzględnieniem charakterystyki stosowanych materiałów i odczynników chemicznych oraz opisu procesu wytopu materiałów wieloskładnikowych i zastosowanych technik oraz metod analitycznych (SEM/EDS, DSC, XRD wraz z metodą Rietvelde, obliczenia struktury elektronowej TB LTMO-ASA, absorpcja wodoru z fazy gazowej, badania elektrochemiczne).

W **rozdziale 4** przedstawiono wyniki badań i ich dyskusję, obejmujące wyniki badań skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), rentgenowskiej analizy fazowej (XRD), analizy kalorymetrycznej (DSC), obliczeń teoretycznych struktury elektronowej, badań elektrochemicznych oraz badań sorpcji/desorpcji wodoru w fazie gazowej.

Rozdział 5 zawiera syntetyczną formę wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Struktura pracy jest typowa dla dojrzałych prac doktorskich, a sama praca napisana jest prawidłowym językiem technicznym, z wykorzystaniem bogatej literatury o zasięgu międzynarodowym.

Doktorantka wnikliwie bada 78 stopów określając ich strukturę wraz z określeniem składu jakościowego i ilościowego ujawnionych faz, poprzez analizę przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z analizą EDS. Dzięki analizie kalorymetrycznej (DSC) określa stabilność termiczną powstałych faz. Ważnym elementem opiniowanej pracy jest wnikliwa i obszerna analiza krystalograficzna powstających faz międzymetalicznych, uzupełniona przekrojami izotermicznymi badanych diagramów fazowych wraz z teoretycznymi obliczeniami struktury elektronowej tworzących się faz.

Na podkreślenie zasługuje mnogość i zaawansowanie zastosowanych metodyk badawczych, świadczący o dużej dojrzałości i wiedzy Autorki rozprawy w obszarze prowadzonych badań oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Praca kończy się podsumowaniem zrealizowanych wyników badań w formie wniosków. Autorka wykazuje głęboką znajomość zagadnienia, przedstawia charakterystykę tworzących się faz międzymetalicznych, w ścisłym połączeniu z właściwościami elektrochemicznymi i sorpcyjnymi wodoru.

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

W ocenie recenzenta praca nie zawiera istotnych błędów merytorycznych mogących istotnie wpłynąć na jej ocenę.

Do oryginalnych osiągnięć Doktorantki o charakterze technologicznym i poznawczym zaliczam:

1. Potwierdzenie istnienia 17 faz dwuskładnikowych: Zr_2Cu_9 , $Zr_{14}Cu_{51}$, Zr_3Cu_8 , Zr_7Cu_{10} , $ZrCu$, Zr_8Cu_5 , Zr_2Cu , $ZrBi_2$, $ZrBi$, Zr_3Bi_2 , Zr_5Bi_3 , Zr_2Bi , Zr_3Bi , $ZrBi_2$, Zr_2Bi , Zr_3Bi oraz $ZrFe_2$.
2. Określenie stężeń granicznych tworzenia się roztworów stałych oraz diagramów fazowych w układach Zr-Cu-Bi oraz Zr-Fe-Bi.
3. Otrzymanie nowych faz trójskładnikowych: Zr_5CuBi_3 , Zr_5CuBi_2 , $ZrCuBi$, Zr_2CuBi , Zr_2Cu_3Bi , $ZrCu_2Bi$, Zr_5Fe_2Bi , Zr_2Fe_3Bi , Zr_6FeBi_2 , $Zr_2Co_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Ni_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Al_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Sn_{0,2}$, $Zr_2Cu_{0,8}Bi_{0,2}$, $Zr_{6-x}Mg_xCu(Ni)_{1+y}Al_{2-y}$, $Zr_{4,34}Mg_{0,66}CuSn_3$, $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$.
4. Wykazanie zdolności do efektywnej sorpcji wodoru dla stopu o wzorze $Zr_{3,95}Mg_{1,05}NiSn_3$.

Treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, w zwarty i przejrzysty sposób przybliżającą problematykę wytwarzania nowych stopów trójskładnikowych.

Celem pracy było uzyskanie nowych materiałów na bazie stopów układów trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, związków dwuskładnikowych Zr_2T (gdzie T = pierwiastki *d*-elektronowe Co, Fe, Ni, Cu) oraz stałych roztworów na podstawie $Zr_2T_{1-y}M_y$ oraz $Zr_{2-x}Mg_xT_{1-y}M_y$ (M= Al, Sn, Bi), konstrukcja diagramów fazowych układów trójskładnikowych Zr-Cu-Bi i Zr-Fe-Bi, określenie struktury krystalicznej oraz elektronowej otrzymanych faz oraz badanie właściwości elektrochemicznych oraz sorpcyjnych stopów pod kątem praktycznego wykorzystania ich w ogniwach wodorowych i cel ten został w pełni 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 dużej wiedzy ogólnej Doktorantki oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia badań naukowych, a także w pełni odpowiada wymaganiom ustawowym stawianym rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Zważywszy na wysokie zaawansowanie metodyczne, obszerność badanego materiału, profesjonalizm w analizie i dyskusji przedstawianych wyników oraz trafność przedstawionych wniosków, składam wniosek o wyróżnienie pracy.

