

Prof. dr hab. Henryk Figiel
Wyższa Szkoła Humanitas
w Sosnowcu

Recenzja pracy doktorskiej

Kamila Goca

„Hydrogen storage properties of magnesium hydride nanocomposites with graphite and transition metals”

Recenzowana praca napisana jest w języku angielskim i powstała w ramach wieloletniego programu współpracy pomiędzy Akademia Górniczo-Hutniczą a Shibaura Institute of Technology w Tokio. Tematyka pracy mieści się w dziedzinie poszukiwania i badania materiałów absorbujących wodór w ramach wspólnych badań materiałów do magazynowania wodoru i dotyczy zagadnienia zastosowania wodorku magnezu do magazynowania wodoru. Autor prowadził badania zarówno na terenie instytutu w Tokio jak i na Wydziale w Krakowie, co umożliwiło przeprowadzenie szerokiego i kompleksowego programu komplementarnych badań. Praca jest bardzo obszerna, zawiera 7 rozdziałów i liczy 164 strony wraz z przypisami i appendiksem.

Praca dotyczy badań mających na celu poprawienie parametrów termodynamicznych procesów absorpcji i desorpcji wodoru przez magnez, mających umożliwić jego szersze zastosowanie do magazynowania wodoru. Jest to bardzo ważna i atrakcyjna tematyka w nurcie badań nowych materiałów absorbujących wodór. Prezentowany dorobek doktoranta obejmuje zarówno opanowanie złożonej preparatyki próbek do badań z zastosowaniem techniki magnetronej do nakładania powłok katalitycznych, elektroporządkowania nanocząstek grafitu w kompozycie zawierającym wodorek manganu jak i wyniki bardzo zaawansowanych metod badawczych takich jak rentgenografia, mikroskopia skaningowa i związana z nią spektrometria energetyczna (EDS), pomiary przewodnictwa cieplnego, termogravimetria, kalorymetria (DSC), a także badania absorpcji/desorpcji wodoru na aparaturze Sievert'sa.

Rozdział pierwszy zawiera informacje ogólne wprowadzające w problematykę materiałów do magazynowania wodoru i wyjaśniające cele pracy. W rozdziale drugim przedstawiony został obszerny przegląd literaturowy dotyczący zagadnień i możliwości magazynowania wodoru dla celów energetyki wodorowej, w tym roli wodorków metali ze szczególnym uwzględnieniem wodorku magnezu. Autor bardzo rzeczowo omówił aktualny stan wiedzy dotyczący magazynowania wodoru w metalach i związkach międzymetalicznych, a w szczególności problemy związane z magazynowaniem wodoru w postaci wodorków magnezu, które mają wysoką gęstość grawimetryczną, ale długi czas ich ładowania i wysoką temperaturę desorpcji utrudniającą ich szersze zastosowanie do magazynowania wodoru. Stąd wynika koncepcja pracy poszukiwania katalizatorów i struktur nanokompozytowych

umożliwiających wodorowanie i desorpcję wodoru w korzystniejszych warunkach termodynamicznych.

W rozdziale trzecim zostały szczegółowo omówione techniki przygotowania próbek i metody ich badań. Jako próbki wyjściowe wykorzystano zarówno komercyjne proszki wodoru magnezu jak i proszkowane samodzielnie. Proszki te pokrywano różnymi katalizatorami (nikiel, wanad, niob) przy zastosowaniu techniki sputteringu magnetronowego, co stanowi oryginalne i nowatorskie rozwiązanie autora pracy. Drugim problemem technologicznym podjętym i opisanym w tym rozdziale było opracowanie kompozytu zawierającego wodorek magnezu i płatki grafitu umożliwiające dobrą wymianę ciepła w trakcie procesów wodorowania i odwodorowania. Opracowana została oryginalna technika wytwarzania kompozytu zawierającego płatki grafitu utwardzanego żywicą silikonową w silnym polu elektrycznym, co umożliwiło uporządkowanie płytek grafitu i pozwoliło uzyskać anizotropowy transport ciepła wzdłuż płaszczyzn grafitu. Takie przygotowanie próbek miało na celu skrócenie czasu wodorowania próbek. Wszystkie szczegóły tych technologii przygotowania próbek zostały bardzo precyzyjnie opisane. W tym rozdziale przedstawione zostały również parametry fizyczne wyjściowych materiałów – struktura krystaliczna, rozkłady ziaren, morfologia, przebiegi DSC i TGA, co stanowiło dobrą podstawę odniesienia dla oceny zmian tych parametrów wywołanych pokrywaniem proszków warstwą katalizatora, czy też wytwarzaniem kompozytów.

Rozdział 4 obejmuje prezentację obszernych wyników badań właściwości fizycznych proszków magnezu pokrytych cienkimi warstwami katalizatorów, dyskusję i analizę otrzymanych wyników. Badania dotyczyły trzech serii proszków pokrytych warstwą katalizatora wytworzonych w różnych warunkach: a) komercyjnego proszku wodoru magnezu pokrywanego warstwami niklu i wanadu; b) dodatkowo rozdrobnionego proszku (nanoproszku) wodoru magnezu pokrywanego niklem i niobem; c) nanoproszku wodoru magnezu pokrywanego niklem i niobem w udoskonalonej aparaturze (niższe ciśnienie robocze) w celu zminimalizowania występowania tlenków. Uzyskane proszki poddano badaniom XRD, EDS i rejestrowano obrazy mikroskopu skaningowego. Pozwoliło to stwierdzić poprawność nałożenia warstw katalizatora. Zaobserwowano istotne różnice w krzywych DSC związane z typem i grubością warstw katalizatora. Na podstawie tych krzywych wyznaczono energie aktywacji procesu wodorowania. Przeprowadzono też badania kinetyki wodorowania/desorpcji na aparacie typu Sievert'sa, które pozwoliły stwierdzić skuteczność stosowanych katalizatorów. Zarejestrowano i porównano też krzywe PCT dla proszku wodoru magnezu bez powłoki katalizatora oraz z powłoką niklu i niobu. Nieco zaskakujące są krzywe PCT desorpcji dla niobu (rys. 4.34), co wymaga wyjaśnienia przez autora. Szkoda, że nie przeprowadzono bardziej systematycznych badań zmian absorpcji wodoru funkcji liczby cykli absorpcja/desorpcja jak i w zależności od rozmiarów ziaren, tak jak to zrobiono dla kompozytów. Zaobserwowano pękanie powłoki katalizatora w cyklu wodorowanie-odwodorowanie, ale przypuszczam, że przy odpowiednio małej średnicy ziaren pękanie powłoki katalizatora nie powinno występować, wydłużając „żywość” materiału.

Rozdział 5 jest natomiast poświęcony przedstawieniu bogatych wyników badań wytworzonych kompozytów i podobnie jak rozdział poprzedni zawiera obszerną dyskusję i

analizę wyników. Autor badał tu też trzy serie próbek: a) serię 0 zawierającą tylko płatki grafitu w żywicy silikonowej w celu sprawdzenia skuteczności porządkowania płatków grafitowych; serię 1, w której oprócz grafitu domieszkowano wodorek magnezu; serię 2, w której oprócz grafitu domieszkowano LaNi_5 . Seria 0 posłużyła też jako odniesienie dla badania efektów transportu ciepła w próbkach zawierających materiały absorbujące wodór. Dla próbek serii 1 i 2 badano wpływ porządkowania grafitu na efekty absorpcji i desorpcji wodoru. Interesujące było zaobserwowanie zachodzenia reakcji chemicznej magnezu z żywicą epoksydową w efekcie wielokrotnego powtarzania procesu absorpcji/desorpcji. W prezentacji wyników pojawiły się jednak pewne nieścisłości:

1. Na rys. 5.12 pojawiły się dane dla zawartości grafitu ~ 7.5 i ~ 12.5 , o których autor w tekście nie wspomina; nieco mylące jest opisywanie tych samych próbek jako prostopadłych i równoległych w zależności od techniki pomiaru (XRD i przewodnictwo cieplne);

2. Zaobserwowałem brak błędów pomiarowych na wielu rysunkach, np. rys. 5.10 – autor pisze, że występuje różnica dla przewodnictwa prostopadłego i anizotropowego, podczas gdy w granicach błędu punkty nie różnią się;

3. Rys. 5.18 z uwagi na zbyt małą liczbę punktów pomiarowych wydaje się niepotrzebny;

4. W kontekście celu pracy wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego od ~ 4 K aczkolwiek interesujące nie wnoszą nic istotnego;

5. Jak autor sobie wyobraża docieranie wodoru do ziaren magnezu znajdujących się w osnowie żywicy silikonowej – jako cząsteczki H_2 czy jako atomy (jony) H?;

6. Na podstawie rys. 5.25 można wnioskować, że procesy absorpcji/desorpcji dla próbek z LaNi_5 są takie same dla próbek zorientowanych i izotropowych jak to wyjaśnić?;

7. Brakuje krzywych PCT dla próbek kompozytowych, co pozwoliłoby zaobserwować wpływ kompozytu na proces wodorowania;

8. Przy prezentacji wyników z mikroskopu skaningowego autor wspomina o problemach związanych ze szlifowaniem tych próbek – szlifowanie tych próbek w temperaturze ciekłego azotu dałoby na pewno lepsze efekty;

9. Szkoda, że autor nie wykonał kompozytów z proszami magnezu pokrytymi katalizatorami.

W rozdziale 6 przedstawiona została obszerna zbiorcza analiz uzyskanych wyników i ich kompleksowa analiza. W appendiksie, będącym rozdziałem 7 autor zebrał rysunki przedstawiające widma rentgenowskie badanych próbek i obrazy SEM, co pozwala dociekliwemu czytelnikowi precyzyjnie śledzić interpretacje prezentowanych wyników podane przez autora. Przydało by się tutaj nieco tekstu komentującego te wyniki i wskazującego do których fragmentów pracy są uzupełnieniem.

Przedstawione powyżej uwagi nie wpływają na wysoka ocenę tej pracy.

Na uznanie zasługuje również duża publikacyjna aktywność doktoranta – 8 prac opublikowanych w międzynarodowych czasopismach, z czego 3 związane z tematyką pracy, liczne publikacje konferencyjne i udział w konferencjach naukowych.

Konkludując pragnę podkreślić, że praca jest bardzo wartościowa naukowo i wnosi istotny wkład w wiedzę podstawową na temat nano - struktur magnezu absorbujących wodór oraz stanowi dobrą podstawę od wykorzystania tych materiałów do magazynowania wodoru.

Prezentując tę pracę autor wykazał, że ma dużą wiedzę w dziedzinie badań materiałów absorbujących wodór, jest bardzo dobrym eksperymentatorem umiejącym zarówno stworzyć oryginalne rozwiązania w zakresie technologii jak i potrafiącym opanować różne techniki badawcze i umiejącym interpretować ich wyniki. Na uznanie zasługuje jego aktywność i umiejętność owocnej pracy we współpracy ze strona japońską, a także publikowanie wyników w prestiżowych czasopismach międzynarodowych. Śmiało można powiedzieć, że przedstawiona praca jest wybitnym osiągnięciem naukowym i zasługuje na wyróżnienie. Z pełnym przekonaniem mogę też stwierdzić, że praca ta w pełni spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim w ramach ustawy z dnia 18 marca 2011 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz została przygotowana zgodnie z rozporządzeniem MNiSzW z dnia 26 września 2016 roku i w związku z powyższym wnioskuję do Rady Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH o dopuszczenie Pana magistra inżyniera Kamila Goca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Kraków, 16 maj 2019

