

Dr hab. inż. Marek Nowak
Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Materiałowej

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Giemzy
pt. „Kształtowanie właściwości wodorochłonnych proszku aktywnego $\text{La}(\text{Ni},\text{Co})_5$
poprzez magnetrone osadzanie powłok wysokoentropowych”

(podstawa opracowania: pismo R-WIPiTM - 406/2019 z dnia 26 czerwca 2019 r.)

Wybór tematyki pracy

Rosnące zapotrzebowanie na energię związane z rozwojem cywilizacyjnym, ograniczone zasoby paliw kopalnych oraz negatywne skutki ich spalania dla środowiska powodują konieczność poszukiwania nowych alternatywnych źródeł energii oraz jej nośników. Największe nadzieje, jako nośnikiem energii, wiąże się z wodorem. Głównym zagadnieniem z tym związanym jest potrzeba opracowania materiałów pozwalających na tanie i bezpieczne metody magazynowania wodoru czy też materiałów anodowych o odpowiednio dużej sprawności.

Rozwój technologiczny urządzeń mobilnych, w tym pojazdów wymusza, konieczność opracowywania i rozwoju wydajnych źródeł energii. Ważną grupą materiałów, znajdujących zastosowanie do zasilania tego typu urządzeń, są wodorki metaliczne odwracalnie absorbujące wodór używane jako materiał anodowy, pracujący w środowisku alkalicznym w ogniwach niklowo - wodorkowych (Ni-MH_x).

Metaliczne wodorki na bazie związków międzymetalicznych ziem rzadkich z metalami przejściowymi są materiałami o istotnym znaczeniu w technologii chemicznych źródeł prądu. Charakteryzują się wysoką gęstością energii, posiadają dobrą charakterystykę ładowania i wyładowania, akceptowalne temperatury absorpcji/desorpcji wodoru oraz nie posiadają w składzie szkodliwego kadmu.

Z tego względu metaliczne wodorki odwracalnie absorbujące wodór stanowią nadal jedną z istotnych grupę materiałów, która cieszy się dużym zainteresowaniem naukowców i wpisuje się w aktualne prowadzone badań dotyczącą poszukiwania wydajnych metod magazynowania energii.

Jednym z ważniejszych, lecz nie jednym, czynników wpływających na właściwości elektrochemiczne materiału wodorochłonnego jest skład chemiczny. Odgrywa on wiodącą rolę w wydajności reakcji ładowania/wyładowania elektrody wodorkowej, która zależy od: przewodnictwa powierzchniowego cząstek stopu, powierzchni właściwej stopu lub elektrody na jednostkę masy, stopnia utlenienia powierzchni i rozpuszczalności składników stopu, szybkości dyfuzji wodoru z powierzchni w głąb elektrody stopowej, szybkości dyfuzji jonów OH^- i H_2O , aktywności katalitycznej materiału elektrodowego w reakcji przeniesienia ładunku i wartości rezystancji kontaktu cząstek stopu z kolektorem prądowym. Ważnym kryterium są także niskie koszty wytwarzania tych materiałów.

Poprawę właściwości materiałów elektrodowych można uzyskać nie tylko poprzez modyfikację ich składów chemicznych i mikrostruktury. Polepszenie parametrów elektrochemicznych materiałów katodowych możliwe jest również poprzez tworzenie struktury rdzeń-powłoka poprzez pokrycie ziaren materiału aktywnego odpowiednio zaprojektowaną powłoką. Powłoka może pełnić różne funkcje, np.: zabezpieczać materiał aktywny przed zgubnym wpływem reakcji zachodzących na jego powierzchni, zwiększyć przewodnictwo materiału elektrodowego, pełnić rolę katalizatora. W przypadku ogniw niklowo – wodorkowych pozwala to między innymi istotnie podnieść odporność na degradację korozyjną w silnie alkalicznym środowisku.

W swojej rozprawie doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszka Giemza zaproponowała by na materiał powłokowy użyć stopów o wysokiej entropii. Stopy o wysokiej entropii (ang. High Entropy Alloys – HEA) to stosunkowo nowa grupa materiałów wzbudzająca duże zainteresowanie. Wynika to z możliwości uzyskania materiałów m.in. o wysokiej wytrzymałości, ciągliwości, czy też odporności korozyjnej.

Biorąc pod uwagę powyższe tematyka rozprawy doktorskiej jest aktualna i zgodna z trendami badawczymi w obszarze inżynierii materiałowej.

Cel i zakres rozprawy

Doktorantka na podstawie przeglądu literatury za cel pracy przyjęła określenie wpływu modyfikacji powierzchni materiału aktywnego $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ prowadzącą do wytworzenia na cząstkach proszków wieloskładnikowych metalicznych warstw ochronnych, wykazujących jednocześnie dodatkowe właściwości funkcjonalne. Cel pracy doktorskiej został sformułowany poprawnie.

Autorka sformułowała także cztery tezy badawcze.

1. Magnetronowa modyfikacja powierzchni stopu $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ z wykorzystaniem targetów wykonanych ze stopów wysokoentropowych pozwala na otrzymanie wieloskładnikowych powłok metalicznych o składzie analogicznym jak odpowiednie HEA.
2. Modyfikacja powierzchni cząstek proszku materiału wodorochłonnego za pomocą HEA poprawia odporność materiału na degradację korozyjną w środowisku KOH w warunkach długotrwałego cyklowania.
3. Modyfikacja materiału wodorochłonnego za pomocą HEA poprawia rozładowalność wysokoprądową (HRD).
4. Modyfikacja powierzchni cząstek proszku $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ za pomocą HEA wpływa korzystnie na dyfuzyjność wodoru w badanych stopach.

Strona edytorska rozprawy

Praca liczy 122 strony, zilustrowana jest 42 rysunkami i zawiera 5 tabel. Tytuł przedłożonej rozprawy doktorskiej został poprawnie zdefiniowany i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Treść rozprawy ujęto w 8 rozdziałach, w tym bibliografię oraz wykaz symboli i skrótów. W obrębie zasadniczych rozdziałów wydzielono logicznie powiązane podrozdziały, które pozwalają czytelnikowi na łatwy dostęp do interesujących zagadnień. Bibliografia zawiera 233 pozycje literaturowe. Część doświadczalna pracy została poprzedzona przejrzystym ujętym przeglądem literatury, w którym Pani mgr Agnieszka Giemza syntetycznie przedstawiła istotne zagadnienia związane z tematyką przedstawionej pracy. Część ta została napisana na podstawie analizy 181 pozycji bibliograficznych, co świadczy o dobrym rozpoznaniu zagadnień badawczych poruszanych w rozprawie. Wprowadzenie obejmuje zagadnienia związane z projektowaniem stopów i związków międzymetalicznych

wodorochłonnych, sposobach modyfikacji ich powierzchni. Porusza również zagadnienia związane z wykorzystaniem stopów o wysokiej entropii do kształtowania ich właściwości.

W rozdziale drugim przedstawiono metody pomiarowe zastosowane w badaniach. Cel oraz tezy pracy zostały przedstawione w trzecim, czterostronicowym rozdziale. Kolejną część omawianej pracy to opis metodyki przeprowadzonych badań, w którym przedstawiono preparatykę próbek oraz warunki przeprowadzania pomiarów. W rozdziale piątym obejmującym 23 strony rozprawy, zostały przedstawione wyniki badań i ich analiza, które pozwoliły Doktorantce na ocenę stopnia realizacji przyjętych celów pracy. Rozdział szósty pt. „Stwierdzenia i wnioski” jest zakończeniem części merytorycznej. Sformułowane wnioski są efektem analizy wyników przeprowadzonych badań własnych oraz przeglądu literatury mają charakter poznawczy, jak i aplikacyjny. Doktorantka sformułowała 5 wniosków.

Ocena przeprowadzonych badań i ich analizy

Materiały wodorochłonne są ważną grupą materiałów w technologii magazynowania energii a nowoczesnym związkom międzymetalicznym stawiane są coraz to większe wymagania, jeśli chodzi o ich właściwości. Uzyskanie coraz lepszych parametrów użytkowych materiałów elektrodowych stosowanych w ogniwach niklowo-wodorkowych odbywa się zarówno poprzez zmianę ich składów chemicznych i mikrostruktury lecz także poprzez modyfikację ich właściwości powierzchniowych różnymi metodami inżynierii powierzchni. Pozwala to na istotne zwiększenie odporności na degradację korozyjną, podczas pracy w alkalicznym środowisku elektrolitu.

Przeprowadzone eksperymenty, pozwoliły na uzyskanie interesujących z poznawczego punktu widzenia wyników, które zostały przez Autorkę poddane wnikliwej analizie i zostały poprawnie zinterpretowane. Dobrana metodyka badawcza oraz sposób opracowania wyników i formułowania wniosków, świadczą o szerokiej wiedzy Doktorantki w zakresie zagadnień inżynierii materiałowej.

Doktorantka wykazała w rozprawie, że:

- metoda rozpylania jonowego może zostać wykorzystana do tworzenia powłok ze stopów o wysokiej entropii (HEA) na cząstkach proszku wodorochłonnego $\text{La}(\text{Ni},\text{Co})_5$.

- zastosowanie powłok ze stopów wysokoentropowych (HEA) prowadzi do hamowania degradacji korozyjnej w pracy cyklicznej i wydłużenia połówkowego cyklu degradacji bez wpływu na pojemności stopu w początkowych cyklach pracy. Najkorzystniejszym oddziaływaniem wykazywała się powłoka wytworzona z stopu MnCrFeNiCo.
- proszki stopu La(Ni,Co)₅ z nałożoną powłoką ze stopów wysokoentropowych (HEA) wykazują znaczną poprawę rozładowywalności wysokoprądowej (HRD) podobnie jak w przypadku odporności korozyjnej, najbardziej korzystny efekt uzyskano dla stopu stopu MnCrFeNiCo.
- nałożenie powłoki ze stopów wysokoentropowych (HEA) na powierzchnię cząstek stopu La(Ni,Co)₅ nie wpływa w istotny sposób na szybkość dyfuzji wodoru w obrębie elektrod a wyznaczone wartości współczynnika dyfuzji atomowego wodoru dla materiału wyjściowego i zmodyfikowanego są porównywalne.
- zastosowanie powłok ze stopów wysokoentropowych (HEA) prowadzi do uzyskania większych wartości gęstości prądu wymiany układu H₂O/H₂ a tym samym wyższej odporności na rozładowanie wysokoprądowe.

Zaprezentowane w rozprawie wyniki badań dotyczące stopów typu AB₅, pokrytych powłokami opartymi na stopach o wysokiej entropii, wiążą zagadnienia wiedzy o materiałach, jak i technologii i są istotnym krokiem w kierunku otrzymywania nowych materiałów mających zastosowanie w ogniwach Ni-MH_x o podwyższonej odporności korozyjnej w silnie alkalicznym środowisku.

Uwagi

Praca jest napisana poprawnie językowo i stylistycznie. Nie występują niedociągnięcia, które wpływałyby na poprawność uzyskanych wyników czy jakość ich interpretacji.

Jednak jak w każdej przypadku każdej pracy wystąpiły drobne usterki, jak:

str. 14 - brak numeru i opisu tabeli

str. 56 - autorka użyła sformułowania dotyczącego rentgenowskiej analizy fazowej „Na podstawie długości fali przy pomocy tabeli można określić pierwiastek znajdujący się w próbce” lepiej przy określonej długości fali na podstawie położenia refleksów możemy zidentyfikować fazy występujące w próbce.

str. 65 - w zdaniu „ Próbki z elektrod kompozytowych wodorowano z szybkością” powinno być ładowano

W rozdziale metody badawcze podano, iż masa materiału aktywnego w próbkach przeznaczonych do badań elektrochemicznych wynosiła 0,03 g. W związku z tym mam pytanie na ile szacowany jest błąd pomiaru pojemności badanego materiału.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Giemzy pt. „Kształtowanie właściwości wodorochłonnych proszku aktywnego $\text{La}(\text{Ni},\text{Co})_5$ poprzez magnetronowe osadzanie powłok wysokoentropowych” stanowi problem naukowy i mieści się w dyscyplinie inżynieria materiałowa. Wnosi oryginalny wkład do wiedzy. Uzyskane wyniki są wartościowe oraz mają duże znaczenie praktyczne i poznawcze. Doktorantka zrealizowała przyjęty cel pracy oraz rozwiązała postawiony problem badawczy. Strona metodologiczna i merytoryczna jest poprawna.

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona warunki określone Ustawą „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i wnioskuję do Rady Wydziału Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Politechniki Częstochowskiej o dopuszczenie Pani mgr inż. Agnieszki Giemzy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Marek Nowak