

Katowice, dnia 15.01.2016r.

dr hab. inż. Maria Sozańska, prof. nzw. Pol.Śl.
Instytut Nauki o Materiałach
Politechnika Śląska
ul. Krasińskiego 8
40 019 Katowice

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr. Mateusza Balcerzaka

**„Mikrostruktura, właściwości fizyczne i elektrochemiczne modyfikowanych
nanokrystalicznych stopów i kompozytów typu TiNi i Ti₂Ni”**

wykonanej w Instytucie Inżynierii Materiałowej na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania
Politechniki Poznańskiej
pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Jurczyka

Podstawa prawna opracowania recenzji:

Recenzja została wykonana na podstawie art. 20 ust.5 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm. Dz. U. z 2005r. Nr 164, poz. 1365; Dz. U. z 2011r. nr84, poz. 455), na zlecenie Dziekana Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej z dnia 30 listopada 2015r., na podstawie dokumentacji składającej się z rozprawy doktorskiej pt. „Mikrostruktura, właściwości fizyczne i elektrochemiczne modyfikowanych nanokrystalicznych stopów i kompozytów typu TiNi i Ti₂Ni”, w której skład wchodzi: streszczenie w języku polskim i angielskim, lista oryginalnych prac badawczych będących podstawą rozprawy doktorskiej, autoreferat o osiągnięciach naukowych oraz 2 załączników: 1. artykułów wchodzących w skład jednotematycznego cyklu publikacji, 2 – oświadczeń współautorów publikacji o wkładzie w powstanie poszczególnych prac.

1. Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Wpływ wodoru na strukturę i właściwości metali stopów stanowi od wielu lat jedno z głównych zagadnień badawczych metaloznawstwa, a w szerszym tego słowa znaczeniu - inżynierii materiałowej. Obecność tego pierwiastka w materiałach metalicznych prowadzi do modyfikacji przebiegu wielu zjawisk fizykochemicznych i strukturalnych determinujących podstawowe właściwości użytkowe tych materiałów. Zdecydowana większość tych zjawisk związana z technologiami wytwarzania materiałów i ich użytkowania ujawnia negatywny wpływ wodoru na właściwości materiałów i określana jest terminem „niszczenie wodorowe”. Jednak wraz z rozwojem nowoczesnych technologii materiałowych i technik badawczych,

odkrywana też jest coraz większa liczba zjawisk w materiałach determinowana obecnością wodoru o zdecydowanie pozytywnym jego wpływie na właściwości. Dotyczy to zarówno niekonwencjonalnych technologii wytwarzania materiałów (np. technologia samorozpadowych proszków faz międzymetalicznych Fe-Al, rozdrabniania ziarna w dwufazowych stopach tytanu i fazach międzymetalicznych z układu Ti-Al w procesach wysokotemperaturowej obróbki wodorowej – *Hydrogen Treatment of Materials*), jak i też całokształtu zjawisk związanych z tzw. „energetyką wodorową”. Trzeba jednoznacznie stwierdzić, że zarówno w zakresie niszczenia wodorowego jak i energetyki wodorowej klucz do sukcesu naukowego i praktycznego wykorzystania wodoru w technice, tkwi w zrozumieniu wielu fundamentalnych zjawisk fizykochemicznych i rozwiązaniu wielu zagadnień materiałowych. Tematyka oddziaływania wodoru w materiałach jest kluczowa zarówno z punktu widzenia wytwarzania materiałów, ich przechowywania i eksploatacji, ale także energetycznego wykorzystania. Zagadnienia te są obecnie przedmiotem intensywnych badań i wielkich nakładów finansowych w USA, Japonii i bogatych krajach Europy. Jest to wielkie wyzwanie dla fizyki i chemii oraz inżynierii materiałowej.

Kluczowym zagadnieniem dla energetycznego zastosowania wodoru jest jego bezpieczne i wydajne przechowywanie oraz transportowanie, w szczególności odwracalna sorpcja z dobrą kinetyką procesów sorpcji i desorpcji w temperaturze pokojowej, duża pojemność sorpcyjna oraz stabilność tych procesów. Ponadto, ze względów praktycznych zastosowań trzeba uwzględnić dobrą odporność korozyjną materiałów i ich odpowiednio niską cenę. Jedną z grup materiałów znajdującą się w centrum zainteresowania światowych ośrodków naukowych jako kandydatów w tym zakresie są stopy i związki międzymetaliczne, które tworzą wodorki. Najczęściej badanymi układami materiałowymi pod kątem zdolności do elektrochemicznego magazynowania wodoru są materiały typu LaNi_5 , ZrV_2 , TiFe i Mg_2A (gdzie $\text{A} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) oraz stopy na bazie tytanu z układu Ti-Ni, w szczególności trzy fazy międzymetaliczne TiNi_3 , TiNi , i Ti_2Ni .

Z tego punktu widzenia tematykę rozprawy doktorskiej Pana mgr. Mateusza Balcerzaka poświęconą zagadnieniom oddziaływania wodoru w nanokrystalicznych stopach TiNi , i Ti_2Ni charakteryzuje w pełni walor aktualności i oryginalności, szczególnie dzięki uwzględnieniu wpływu chemicznej modyfikacji tych stopów na różne sposoby – np. poprzez częściowe zastąpienie tytanu cyrkonem i/lub dodatku do składu stopu palladu i/lub srebra i/lub wielościennych nanorurek węglowych.

Pan mgr Mateusz Balcerzak prezentuje interesujące podejście do zagadnienia poprzez zaawansowaną analizę zjawisk oddziaływania wodoru towarzyszących procesom sorpcji i desorpcji w badanych materiałach, a otrzymane w rozprawie doktorskiej wyniki wnoszą, w moim przekonaniu, istotny wkład w poznanie przebiegu oddziaływania wodoru w fazach międzymetalicznych z układu Ti-Ni, jak również w poznanie wpływu czynników strukturalnych i technologicznych na to zjawisko wynikających ze sposobu otrzymywania tych materiałów metodą mechanicznej syntezy z obróbką cieplną. Tematyka pracy świetnie wpisuje się w krąg problematyki badawczej dotyczącej oddziaływania wodoru w różnych materiałach rozwijanej od wielu lat z wielkimi sukcesami w Politechnice Poznańskiej pod kierunkiem Pana Prof. Mieczysława Jurczyka.

Jako **osiągnięcie naukowe**, stanowiące podstawę do ubiegania się o stopień doktora, Pan mgr Mateusz Balcerzak **wskazał jednotematyczny cykl 8 publikacji** (wszystkie współautorskie) pt. „**Mikrostruktura, właściwości fizyczne i elektrochemiczne modyfikowanych nanokrystalicznych stopów i kompozytów typu TiNi i Ti₂Ni**”.

Cykl 8 publikacji stanowią publikacje współautorskie, 6 publikacji z listy JCR oraz 2 publikacje z listy MNiSW. Zgodnie z załącznikami, ilościowy wkład w ich powstanie Pana mgr. Mateusza Balcerzaka wynosił od 70 do 90%. Z oświadczeń współautorów wynika, że merytorycznie Doktorant jest autorem studiów literaturowych, wykonawcą zdecydowanej większości prac na urządzeniach oraz podsumowań, hipotez naukowych i wniosków. Z analizy tej części opracowania wynika, że ***Doktorant miał decydujący wkład w powstanie tych 8 publikacji i nie budzi to najmniejszych wątpliwości. Tytuł prezentowanego cyklu 8 publikacji odpowiada jego zawartości merytorycznej.***

Przedstawiony do oceny dorobek udokumentowany publikacjami Pana mgr. Mateusza Balcerzaka obejmuje (podstawą było zestawienie przygotowane przez Doktoranta w Autoreferacie):

- **2 prace naukowe** z czasopisma *Inżynieria Materiałowa*,
- **2 prace naukowe** z *Acta Physica Polonica A*,
- **1 praca** z *Renewable Energy*,
- **1 praca** z *Journal of Materials and Performance*,
- **1 praca** z *International Journal of Hydrogen Energy*,
- **1 praca** z *Journal of Power Sources*.

Nie przedstawiono żadnych innych danych dotyczących udziału Pana mgr. Mateusza Balcerzaka w pracach naukowych, ani też udziału w projektach badawczych czy pracach ekspertyzowych. Nie przedstawiono też ocen dorobku wyznaczonej przez wskaźniki w bazie JCR.

2. Charakterystyka szczegółowa osiągnięcia naukowego (cyklu 8 publikacji)

Pan mgr Mateusz Balcerzak wskazał jako główne osiągnięcie naukowe będące podstawą dorobku naukowego w celu uzyskania stopnia doktora cykl 8 publikacji pt. „**Mikrostruktura, właściwości fizyczne i elektrochemiczne modyfikowanych nanokrystalicznych stopów i kompozytów typu TiNi i Ti₂Ni**”.

Przewodnik po przedstawionych publikacjach stanowi *Autoreferat* (str. 8–19, 12 stron) zawierający: *wstęp, zakres i hipotezę pracy* oraz opis najważniejszych osiągnięć badań własnych przedstawionych w 5 podrozdziałach charakteryzujących:

- *wpływ metody produkcji (mechanicznej syntezy) na właściwości elektrochemiczne stopów TiNi i Ti₂Ni,*
- *wpływ częściowego podstawienia Ti przez Zr na właściwości stopu Ti₂Ni,*
- *wpływ dodatku Ag na właściwości elektrochemiczne stopów typu Ti-Ni,*
- *wpływ aktywacji gazowej na właściwości sorpcyjne stopów typu Ti-Ni,*
- *wpływ dodatku Pd i MWCNTs (Multi-walled Carbon Nanotubes) na właściwości elektrochemiczne i sorpcyjne stopów typu Ti-Ni.*

Całość Autoreferatu kończą: *wnioski końcowe oraz bibliografia.*

Całość tego opracowania zasługuje na uwagę bowiem Doktorantowi udało się w niezwykle zwartej formie i treści przedstawić swoje największe osiągnięcia naukowe zaprezentowane w przedstawionych publikacjach. Widać w tym opracowaniu starania Autora o uporządkowane przedstawienie wyników swoich badań własnych, przemyślane i udokumentowane analizy dotyczące wzajemnego oddziaływania różnych czynników, a finalnie sformułowanie wniosków dobrze udokumentowanych wynikami badań publikacjach. Nie ma w tym opracowaniu przypadkowości i chaosu.

Pan mgr Mateusz Balcerzaka w swoich publikacjach i zaprezentowanym *Autoreferacie* zajmował się analizą procesów otrzymywania nanokrystalicznych TiNi, i Ti₂Ni metodą mechanicznej syntezy połączonej z obróbką cieplną, charakterystyką ich struktury,

właściwości fizykochemicznych (cieplnych, odporności korozyjnej) oraz szczegółowo, oddziaływaniu z wodorem w procesach sorpcji i desorpcji wodoru. Materiał do badań stanowiły fazy międzymetaliczne z układu Ti-Ni: TiNi, i Ti₂Ni wytwarzane metodą mechanicznej syntezy połączonej z obróbką cieplną i dodatkowo modyfikowane w różny sposób w celu zmiany parametrów procesów kinetyki sorpcji i desorpcji wodoru, w szczególności zwiększenia pojemności sorpcyjnej. Stopy na podstawie faz międzymetalicznych TiNi, i Ti₂Ni stosowane jako materiały do odwracalnej sorpcji wodoru tworzą 4 fazy wodorkowe: Ti₂NiH_{0,5}, Ti₂NiH₅, Ti₂NiH₂ oraz Ti₂NiH_{2,5} ale wodorki te nie są stabilne w warunkach normalnych (temperaturze pokojowej i ciśnieniu atmosferycznym). W celu poprawy tej sytuacji stosuje się różne zabiegi, np. utlenianie, chemiczną modyfikację, aktywowanie lub zmiany struktury.

W przedstawionej rozprawie doktorskiej, Pan mgr Mateusz Balcerzak wybrał mechaniczną syntezę jako alternatywę do konwencjonalnych metod wytwarzania materiałów na potrzeby energetyki wodorowej. Był to wybór właściwy ponieważ z powodzeniem metoda ta jest wykorzystywana od dawna do produkcji nanokrystalicznych i nierównowagowych materiałów wodorkowych. Otrzymany tą metodą materiał charakteryzuje się ściśle określonym składem chemicznym oraz jednorodną strukturą, odmienną od materiałów amorficznych i krystalicznych – drobne cząstki ze „szkło-podobnym” nieuporządkowaniem na granicach rozdziału. Efektem takiego podejścia jest otrzymanie rozdrobnionego materiału do badań, a jeśli uwzględnimy ponadto, że rozdrobnienie materiału sprzyja sorpcji wodoru, to taki wybór materiału do badań zjawisk sorpcji wodoru przez Pana mgr. Mateusza Balcerzaka był jak najbardziej właściwy.

Na szczególną uwagę i docenienie w rozprawie doktorskiej Pana mgr. Mateusza Balcerzaka zasługuje koncepcja materiałowa zaproponowana w celu polepszenia właściwości procesów fizykochemicznych oddziaływania wodoru związanych z kinetyką procesów sorpcji - modyfikacji struktury stopów Ti₂Ni poprzez częściowe podstawienia Ti przez Zr, dodatku Ag, Pd i MWCNTs oraz procesów aktywacji gazowej, na właściwości sorpcyjne stopów z układu Ti-Ni. To oceniam szczególnie wysoko zarówno z punktu widzenia koncepcji teoretycznej badań wynikającej z dogłębnej analizy literaturowej, jak i praktycznej realizacji tych badań.

Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania jest klarowne sformułowanie przez Pana mgr Mateusza Balcerzaka hipotezy pracy, celu i zakresu pracy:

„Proponowane w pracy doktorskiej nowe nanokrystaliczne materiały na bazie stopów TiNi i Ti₂Ni z częściowo zastąpionym Ti przez Zr, i/lub dodatkiem Pd i/lub Ag i/lub MWCNTs

charakteryzują się lepszą odpornością korozyjną i/lub lepszymi właściwościami elektrochemicznymi i/lub sorpcyjnymi wodoru w stosunku do analogicznych materiałów wytworzonych innymi metodami bądź wyjściowych/niemodyfikowanych nanokrystalicznych stopów TiNi bądź Ti₂Ni. Poprawa właściwości wynika z zmiany składu chemicznego i/lub struktury i/lub rozmiaru i/lub morfologii badanych materiałów”.

Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym, jasno sformułowaną i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać kilka różnych dróg jej udowodnienia. Program badań i zastosowane metody badań są całkowicie adekwatne do postawionych zadań. Pan Mateusz Balcerzak położył nacisk w przedstawionych publikacjach na kompleksowe badania oceny struktury i właściwości fizykochemicznych (dyfrakcja rentgenowska - XRD, skaningowa mikroskopia elektronowa - SEM, mikroanaliza składu chemicznego ze spektrometrem z dyspersją energii – EDS, transmisyjna mikroskopia elektronowa - TEM, mikroskopia sił atomowych – AFM, badania korozji elektrochemicznej – krzywe potencjo dynamiczne i krzywe pojemności ładowania) wytworzonych materiałów. Taki dobór metod badawczych umożliwił poszukiwanie zależności pomiędzy składem chemicznym i fazowym oraz strukturą materiałów, z jednej strony, a ich właściwościami fizykochemicznymi związanymi z wodorem i odpornością korozyjną, z drugiej strony. Natomiast analiza otrzymanych zależności umożliwiła określenie mechanizmów zachodzących zjawisk fizykochemicznych związanych z oddziaływaniem wodoru w tych materiałach. Takie podejście do zagadnienia uważam za bardzo słuszne i rokujące uzyskanie ciekawych wyników.

Analizę osiągnięć naukowych w prezentowanych publikacjach, zgodnie także z komentarzami Autora w Autoreferacie, można przedstawić w kilku aspektach. Za najważniejsze uważam:

1. Wytworzenie metodą mechanicznej syntezy nanokrystalicznego materiału do badań z wyjściowych stopów TiNi i Ti₂Ni i jego modyfikacja w procesach obróbki cieplnej (750°C/0,5h).
2. Dobór odpowiednich warunków w badaniach elektrochemicznych umożliwiających uzyskanie maksymalnej pojemności naładowania wodorem dla nanokrystalicznych stopów TiNi i Ti₂Ni.
3. Dobór parametrów chemicznej modyfikacji (postawienie Ti przez Zr) nanokrystalicznych stopów Ti₂Ni oraz dodatku Ag do nanokrystalicznych stopów TiNi i Ti₂Ni, w celu osiągnięcia maksymalnie wysokiej pojemności naładowania wodorem, przy

zabezpieczeniu jednocześnie dobrej stabilności pracy – odpowiedni dobór składu fazowego, zmniejszenia wielkości ziarna i zwiększenia komórki elementarnej.

4. Analizę wpływu aktywacji gazowej nanokrystalicznych stopów TiNi i Ti₂Ni na ich właściwości sorpcyjne.
5. Otrzymanie nanokrystalicznych stopów TiNi i Ti₂Ni z dodatkiem Pd oraz ich kompozytów z nanorurkami węglowymi MWCNTs. Określenie właściwości elektrochemicznych i sorpcyjnych tak otrzymanych materiałów.

W tej części Autoreferatu Autor w pełni wykazał umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Złożony problem oddziaływania wodoru w nanokrystalicznych stopów TiNi i Ti₂Ni po modyfikacji został tu ujęty modelowo. Widać tu wyraźne starania Autora o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników (składu fazowego, struktury, morfologii cząstek) w badaniach elektrochemicznych i sorpcji wodoru. Jest to bardzo pogładowa i komunikatywna forma przekazu analizy otrzymanych wyników.

Dwa ogólne wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań są zaprezentowane w sposób jasny i wykazujący, że postawiona przez Pana mgr. Mateusza Balcerzaka teza została udowodniona.

Oceniając bardzo pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Proszę o przedstawienie mechanizmu aktywacji gazowej i wyjaśnienie jego wpływu właściwości sorpcyjne stopów z układu Ti-Ni. Jak zostały te badania zrealizowane?
2. Jakie były błędy pomiarów parametrów elektrochemicznych oraz parametrów określających sorpcję wodoru?
3. Czy można zastosować inne materiały niż nanorurki węglowe jako dodatek do kompozytu na bazie nanokrystalicznych stopów TiNi i Ti₂Ni o podobnym wpływie na właściwości elektrochemiczne i sorpcyjne wodoru?

Stwierdzam, że pod względem edytorskim praca jest wykonana poprawnie, napisana jest prostym i jasnym językiem. Zauważone drobne nieścisłości stylistyczne nie są warte umieszczenia w recenzji.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pan mgr Mateusz Balcerzak zrealizował zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy doktorskiej, a przedstawiony do oceny monotematyczny cykl 6 publikacji pt. „*Mikrostruktura, właściwości fizyczne i elektrochemiczne modyfikowanych nanokrystalicznych stopów i kompozytów typu TiNi i Ti₂Ni*” wraz z **Autoreferatem** spełnia w pełni wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Ponadto stwierdzam, że zawarte w rozprawie wnioski są udokumentowane.

Biorąc pod uwagę aktualność tematyki pracy w świetle prowadzonych na świecie badań, potrzeb praktycznych rozwiązań inżynierskich, klarowne sformułowanie tezy i celu pracy oraz ich osiągnięcie na drodze dobrze zaplanowanych i przeprowadzonych badań, właściwej metodyki badań, a w końcu dyskusję otrzymanych wyników badań i sformułowane wnioski, oceniam przedstawioną rozprawę doktorską bardzo wysoko. Stwierdzam, że praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przewidziane odpowiednimi ustawami i wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr. Mateusza Balcerzaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie proponuję wyróżnienie pracy Pana mgr. Mateusza Balcerzaka „*Mikrostruktura, właściwości fizyczne i elektrochemiczne modyfikowanych nanokrystalicznych stopów i kompozytów typu TiNi i Ti₂Ni*”

Monia Świdło