

Prof. dr hab. Henryk Figiel  
Prof. emerytowany AGH  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Kraków, 28 sierpnia 2020 r.

Recenzja pracy doktorskiej  
mgr Agnieszki Starobrat  
„Nowe materiały do magazynowania wodoru  
oparte na skandzie, itrze i glinie:  
synteza i właściwości fizykochemiczne”

W perspektywie rozwoju energetyki wodorowej jednym z kluczowych problemów jest znalezienie bezpieczniejszej metody magazynowania wodoru niż obecnie stosowane zbiorniki wysokociśnieniowe. Dlatego intensywnie prowadzone są poszukiwania i badania materiałów absorbujących wodór do zastosowań jako zbiorniki wodoru spełniające odpowiednie wymogi techniczne. Jest to zadanie nie łatwe, gdyż takie materiały powinny mieć odpowiednio dużą pojemność, szybko absorbować wodór przy ładowaniu i szybko go oddawać przy temperaturach i ciśnieniu bliskich pokojowej przy stosunkowo małej masie. Wśród takich materiałów badana jest między innymi rodzina borowodorków metali, które jednak wykazują stosunkowo wysokie temperatury adsorpcji/desorpcji wodoru i mają złożony proces desorpcji. Autorka podjęła ambitną próbę poprawienia parametrów tej klasy materiałów spodziewając się, że wprowadzenie do tych związków skandu, itru, glinu, rubidu, cezu lub litu korzystnie wpłynie na ich parametry użytkowe.

Wyjaśnienie tych zagadnień wymaga dobrego zrozumienia procesów migracji i wiązania wodoru w materiałach absorbujących wodór, a także ograniczeń wynikających z właściwości strukturalnych badanych materiałów. Syntezie tych materiałów, poznaniu ich struktury i stabilności oraz analizie zachowania się wodoru w tych związkach z perspektywy możliwości magazynowania wodoru jest właśnie poświęconą recenzowaną pracą.

Podjęty przez doktorantkę temat wymagał dużych umiejętności i biegłości zarówno w zakresie chemicznych technologii otrzymywania borowodorków jak i znajomości stosowanych technik badawczych oraz biegłości w interpretacji uzyskanych wyników.

Praca liczy 149 stron, zawiera 6 rozdziałów merytorycznych, wykaz literatury i jest uzupełniona suplementem zawierającym kopie 3 prac autorki opublikowanych w tej tematyce.

W rozdziale I autorka uzasadnia podjęcie tej tematyki i omawia cele, które w pracy sobie postawiła. Wyjaśnia, iż wybór borowodorków amonu opartych na skandzie, itrze i glinie był związany z tym, iż są to relatywnie lekkie pierwiastki, co dawałoby ich niską gęstość potrzebną w zastosowaniach do magazynowania wodoru. Podobne uzasadnienie dotyczy borowodorków na bazie skandu domieszkowanych rubidem, cezem i litem. Rozdział II poświęcony jest omówieniu na podstawie literatury stanu wiedzy dotyczącego zagadnienia magazynowania wodoru i materiałów absorbujących wodór ze szczególnym uwzględnieniem obszernej klasy borowodorków. Autorka omówiła tu z dużą znajomością przedmiotu zarówno metody uzyskiwania wodoru, jego wykorzystania jako nośnika energii jak i wszystkie możliwości magazynowania wodoru. Oczywiście szczególną uwagę poświęciła tu borowodorkom. Wskazała, że borowodorek skandu nie został dotychczas otrzymany eksperymentalnie, oraz omówiła problemy z syntezą oraz uzyskiwaniem wodoru z

borowodorków itru i glinu, co wyjaśnia motywację podjęcia ich badań. Rozdział jest napisany jasno i ciekawie świadcząc o dobrym zrozumieniu przez autorkę zagadnienia magazynowania wodoru.

Rozdział III dotyczy opisu technik syntezy oraz badań podstawowych właściwości fizykochemicznych, termodynamicznych i analizy teoretycznej stosowanych przez autorkę. Opisuje tu zarówno metodykę syntezy mechanicznej borowodorków jak ich syntezy w środowisku rozpuszczalników. Przedstawia podstawowe metody eksperymentalne służące do charakterystyki uzyskanych związków – spektroskopię w podczerwieni, dyfrakcję rentgenowską oraz badania ich właściwości termodynamicznych: termo - grawimetrię, kalorymetrię i analizę wydzielanych gazów. Te ostatnie techniki są istotne z uwagi na ocenę możliwości oddawania wodoru przez badane materiały.

W rozdziale IV przedstawione i przedyskutowane są bardzo szczegółowo wyniki badań autorki. Przedstawione są tu trzy bloki badawcze. Pierwszy dotyczy syntezy i badań struktury, właściwości fizykochemicznych i dynamiki rozkładu termicznego rodziny pochodnych borowodorku amonu  $NH_4M(BH_4)_4$ , gdzie  $M = Sc, Y, Al$ . Drugi dotyczy podobnej analizy rodziny borowodorku skandu  $MSc(BH_4)_4$ , gdzie  $M = Rb, Cs, Li$ . Trzecia, bardzo obszerna część obejmuje studium teoretyczne odmian polimorficznych  $\alpha, \beta$  i  $\gamma$  borowodorku  $LiSc(BH_4)_4$  powstających w procesie syntezy.

W podrozdziale dotyczącym borowodorków amonu z dużą dokładnością opisano syntezę tej serii zrealizowanej w technologii wysokoenergetycznego mielenia w obniżonej temperaturze ( $-35^\circ C$ ), z uwagi na niestabilność tych borowodorków w temperaturze pokojowej. Następnie zbadana została struktura krystaliczna uzyskanych związków też w obniżonej temperaturze. Jak wynika z rys. 16 i 17 najefektywniejsza synteza była dla próbki z itrem, podczas gdy dla Al w dużym stopniu próbka była zamorfizowana, co potwierdzają dane w tab. 2. Z uwagi na tak wysoki poziom tła dziwi wysoka dokładność wyznaczenia parametrów komórek elementarnych, zwłaszcza dla Al podanych w tabeli 2. Na wszystkich widmach widoczne jest w pobliżu kąta  $2\theta \sim 20^\circ$  charakterystyczne wybrzuszenie tła wskazujące na istnienie nanoziaren. Niemniej dopasowania grup przestrzennych badanych struktur są bardzo dobre, co potwierdzają badania spektroskopii w podczerwieni i zgodność z literaturą. Z uwagi na zagadnienie uwalniania wodoru zbadano rozkład termiczny tych próbek, co pozwoliło zaobserwować różne ścieżki ich rozkładu termicznego. Tutaj rodzi się pytanie, czy było by możliwe pozbycie się domieszki LiCl przed badaniem rozkładu termicznego? Na taką potrzebę wskazuje reakcja w próbce ze skandem. Z drugiej strony ta reakcja prowadząca do powstania fazy  $\beta$ - $LiSc(BH_4)_4$  innej od fazy  $\alpha$  znanej z literatury, skłoniła autorkę do zajęcia się bardziej szczegółowo tym zagadnieniem od strony teoretycznej, co jest przedstawione w dalszej części pracy. Bardzo szczegółowa analiza zaobserwowanych złożonych procesów rozkładu termicznego poza brakiem wydzielania tylko czystego wodoru wskazało, że żaden z badanych tu borowodorków amonu z Sc, Y i Al nie wykazał lepszej stabilności termicznej niż  $NH_4BH_4$ .

Przedstawione w kolejnym podrozdziale wyniki analogicznej próby dotyczą rodziny borowodorku skandu  $MSc(BH_4)_4$ ,  $M = Rb, Cs, Li$ . Interesujące było tu podjęcie i porównanie dwóch metod syntezy – mechanicznej, jak poprzednio i chemicznej, w obecności rozpuszczalnika. Pozwoliło to stwierdzić, że dla Rb synteza z użyciem rozpuszczalnika jest lepsza, a dla Li synteza to pozwoliła uzyskać monokryształ  $LiSc(BH_4)_4$ , co jest bardzo dużym osiągnięciem autorki i świadczy o jej kunszcie eksperymentalnym. Dla uzyskanych próbek,

podobnie jak poprzednio na podstawie widm dyfrakcji rtg wyznaczono struktury krystaliczne. Interesujące jest porównanie wyekstrahowanych widm dla próbek z Rb i Cs (Rys. 37 i 38) wskazujące, że jakość krystalitów otrzymanych techniką z użyciem rozpuszczalnika jest lepsza. Jednakże w widmach strony B (w syntezie rozpuszczalnikowej) są nieopisane linie – np. przy  $\sim 22.5^\circ$  dla Cs i  $23.5^\circ$  dla Rb – czy znane jest ich pochodzenie? Czy widma na rys. 41 są dla próbek uzyskanych przez mielenie czy też w reakcji z rozpuszczalnikiem? Znowu jest tu duże tło amorficzne, które rzutuje na dokładność dopasowań, w szczególności dla Cs. Czym jest uzasadnione zróżnicowanie struktur borowodorków z Rb i Cs?

Otrzymane borowodorki mają podwyższoną stabilność temperaturową. Analiza termiczna wykazała, że te próbki są stabilne w temperaturze pokojowej i oddają wodór w temperaturach  $\sim 230^\circ\text{C}$  nieco zanieczyszczony boranami. Pod tym względem sytuacja jest lepsza niż dla borowodorków amonu, ale temperatura uwalniania wodoru jest nadal za wysoka.

Ciekawym efektem było otrzymanie tutaj monokryształu  $\gamma\text{-LiSc}(\text{BH}_4)_4$ , który okazał się polimorficzną formą znanego już polikrystalicznego  $\alpha\text{-LiSc}(\text{BH}_4)_4$ . Brakuje tu jednak analizy termicznej rozkładu  $\text{LiSc}(\text{BH}_4)_4$  zarówno ze stanu poli- jak i mono-krystalicznego, a przedstawiona jest analiza strukturalna produktów powstałych po stronie B reaktora. Rodzi się więc pytanie, dlaczego takiej analizy nie wykonano.

Uzupełnieniem tych bardzo obszernych badań eksperymentalnych była analiza teoretyczna oparta o modelowanie kwantowo mechaniczne zaobserwowanych struktur faz  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  borowodorku  $\text{LiSc}(\text{BH}_4)_4$ , z których faza  $\beta$ , jak pisze autorka, okazała się niestabilna w czasie przekształcając się do fazy  $\alpha$ . Doktorantka podjęła się tego trudnego zadania we współpracy z teoretykami w celu zamodelowania tych faz w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT) przy zastosowaniu bardzo dobrego i popularnego programu VASP (stworzonego przez teoretyków z Uniwersytetu w Wiedniu). Autorka umiejętnie wykorzystwała ten program i bardzo szczegółowo przeanalizowała możliwości generacji struktury tego borowodorku przy odpowiednio dobieranych parametrach wejściowych dotyczących m. inn. szczegółów potencjałów kwantowo-mechanicznych i energii. W efekcie przeanalizowano kilka modeli struktur i porównano je ze strukturami dopasowanymi eksperymentalnie poprzez wygenerowanie odpowiednich widm dyfrakcyjnych. Okazało się, że najlepsza zgodność modelu z eksperymentem uzyskano dla fazy  $\alpha$ . Autorka stwierdza, że nie udało się znaleźć modelu odpowiednio odwzorowującego widmo dyfrakcyjne fazy  $\gamma$ , aczkolwiek najbliższy jest model  $\gamma_2$ . Jest to trochę dziwne, ponieważ struktura monokryształu powinna być optymalna energetycznie i stosunkowo łatwa do uzyskania w obliczeniach. Nie dziwi natomiast kłopot z obliczeniami dla fazy  $\beta$ . Być może pomogłaby tu dodatkowa analiza symetryczna, pozwalająca wykluczyć nie przystające do siebie struktury z uwagi na wymogi symetrii. Mogło by to na przykład wyjaśnić powinowactwo strukturalne i przejścia pomiędzy strukturami  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ .

Rozdział V zawiera syntetyczne podsumowanie przedstawionych wyników. Jak autorka pisze, najważniejszym wnioskiem jest, że zsyntetyzowane w pracy borowodorki nie nadają się do magazynowania wodoru z uwagi na swoją niestabilność i złożoną dynamikę oddawania wodoru. W tym kontekście interesujące są wnioski autorki dotyczące perspektywy dalszych badań. Jednym z nich jest podjęcie próby wyeliminowania chlorku litu towarzyszącego syntezie borowodorków amonu, co moim zdaniem jest też ważne. Podobne sugestie dotyczące modyfikacji syntezy autorka przedstawia odnośnie borowodorków na bazie skandu. Odnośnie przyszłych badań brakuje mi odpowiedzi na pytanie, czy zdaniem autorki

mają szansę sukcesu dalsze poszukiwania w rodzinie borowodorów materiałów nadających się do magazynowania wodoru.

Jest jeszcze jedna uwaga natury edycyjnej. Na rysunkach z oryginalnymi widmami z dopasowaniami Rietvelda fragmenty krzywych czerwonych są dopiero widoczne przy bardzo dużym powiększeniu tekstu pracy w PDF, a nie są widoczne w drukowanej wersji pracy.

Na uznanie zasługuje całość prac eksperymentalnych zrealizowanych przez autorkę i kompleksowa analiza strukturalna uzyskanych borowodorów, a także podjęcie trudnej analizy teoretycznej. Warto podkreślić, że część badań doktorantki została opublikowana w 3 artykułach w uznanych czasopiśmie międzynarodowych, a także, że doktorantka jest współautorką obszernego artykułu przeglądowego na temat borowodorów przygotowanego w zespole jej promotora.

Chciałbym też podkreślić, że doktorantka jest jedną z niewielu w Polsce zajmujących się zagadnieniami badań materiałów do magazynowania wodoru. Jest to ważne, gdyż tego typu prace naukowe są intensywnie prowadzone w prestiżowych ośrodkach naukowych USA, Niemiec, Wielkiej Brytanii i Francji. To podnosi znaczenie jej doktoratu dla rozwoju tych badań w Polsce.

W oparciu o przedstawioną powyżej analizę pracy wnioskuję o wyróżnienie tej pracy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę zarówno wysoki poziom naukowy doktoratu oraz przedstawione uwagi i komentarze, które głównie dotyczą zagadnień naukowych wynikających z przedstawionych badań, pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska magister Agnieszki Starobrat spełnia kryteria dotyczące rozpraw doktorskich zgodnie z brzmieniem ustawy o stopniach i tytułach naukowych. W związku z powyższym stawiam wniosek o przyjęcie tej rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie mgr Agnieszki Starobrat do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Henryk Figiel

Prof. dr hab. Henryk Figiel  
Prof. emerytowany AGH  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
w Krakowie

Kraków, 28 sierpnia 2020 r.

**Uzasadnienie wniosku  
o wyróżnienie pracy doktorskiej  
Agnieszki Starobrat  
„Nowe materiały do magazynowania wodoru  
oparte na skandzie, itrze i glinie:  
synteza i właściwości fizykochemiczne”**

Autorka podjęła ambitną próbę poprawienia parametrów borowodorków spodziewając się, że wprowadzenie do tych związków skandiu, itru, glinu, rubidu, cezu lub litu korzystnie wpłynie na ich parametry użytkowe jako materiały do magazynowania wodoru. Tego zamiaru nie udało się zrealizować, jednakże praca ma duże walory poznawcze.

Praca jest bardzo obszerna. Prezentowane, szczegółowo opisane i zinterpretowane są badania dyfrakcji r<sub>g</sub>, spektroskopii podczerwieni i dynamiki termicznego rozkładu próbek.

Szczególnie wartym uznania wynikiem eksperymentalnym jest uzyskanie przez doktorantkę monokryształu  $\gamma$ -LiSc(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, co jest osiągnięciem na skale światowej.

Na duże uznanie zasługuje też przedstawiona w pracy dogłębna analiza i symulacja teoretyczna faz  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  borowodorku LiSc(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> w oparciu o złożony model kwantowo-mechaniczny.

Duża część badań doktorantki została opublikowana w 3 artykułach w uznanych czasopismach międzynarodowych, a także, doktorantka jest współautorką obszernego artykułu przeglądowego na temat borowodorków przygotowanego w zespole jej promotora.

Doktorantka jest jedną z niewielu w Polsce zajmujących się zagadnieniami badań materiałów do magazynowania wodoru. Jest to ważne, gdyż tego typu prace naukowe są intensywnie prowadzone w prestiżowych ośrodkach naukowych USA, Niemiec, Wielkiej Brytanii i Francji. To podnosi znaczenie jej doktoratu dla rozwoju tych badań w Polsce.

Reasumując uważam, że pani Agnieszka Starobrat w pełni zasługuje na wyróżnienie jej pracy doktorskiej.



Henryk Figiel