

**Recenzja**  
**Rozprawy Doktorskiej**  
**Mgr Agnieszki Starobrat**  
**p.t. " Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte**  
**na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne "**

Perspektywa wyczerpywania dzisiejszych źródeł energii, którymi są kopalne węglowodory, wymaga już teraz prowadzenia prac badawczych nad nowymi odtwarzanymi źródłami energii. Jednym z nich jest wodór, pozyskiwany z wody, której zasoby wydają się nie do wyczerpania? Można przypuszczać, że ten zasób może się także skończyć.

Dlatego badania muszą iść w kierunku, wykorzystywania energii słonecznej( $h\nu$ ) magazynowanej w reakcji rozkładu wody do wodoru i tlenu:  $E_r$ . Energia ta będzie odzyskiwana w reakcji tworzenia wody z tych pierwiastków :  $E_4 = E_{H_2O} + E_{h\nu}$  . Ten proces nie będzie niszczył zasobów wody i powinien dać zysk energetyczny  $= E_{h\nu}$ , do wykorzystania.

Jeśli wodór ma być paliwem to jego magazynowanie i efektywny rozładunek, jest swoistym problemem, biorąc pod uwagę jego właściwości fizyczne: temperaturę wrzenia, ciśnienie w warunkach normalnych. Wymaga to albo magazynowania pod ciśnieniem ponad 200 at, lub w jego ciekłej formie wymagającej zużycia energii do jego skroplenia. Jednym z rozważań jest magazynowania wodoru w metalach wykorzystując rozpuszczalność w nich wodoru, lub otrzymywanie wielowodorowych wodorków metali. Odzysk wodoru z tych układów powinien być odpowiednio efektywny w normalnych warunkach, lub w relatywnie mało podwyższonych temperaturach. Procesy te powinny być odwracalne: magazynowanie i odzysk wodoru.

W tym nurcie dzisiejszych badań umieszczona jest praca doktorska mgr Agnieszki Starobrat p.t. "Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne".

Podjęcie tej pracy jest jak najbardziej zasadne, gdyż każde badania w tej dziedzinie, zwiększa bank danych potrzebnych do rozwiązywania problemów wprowadzania wodoru, jako składnika energetycznego dla gospodarki.

Rozprawa doktorska mgr Agnieszki Starobrat ma klasyczny układ: Rozdział I: Motywacja i Cel Pracy, Rozdział II: Część Literaturowa, Rozdział III: Stosowane Metody, Rozdział IV: Uzyskane Wyniki Eksperymentalne, Rozdział V: Podsumowanie, Rozdział VI: Perspektywy dalszych badań, Rozdział VII: Literatura – 296 pozycji, Rozdział VIII: Załącznik -3 publikacje Autorki związane z Jej pracą doktorską-opublikowane w Dalton Transactions, IF = 4.06 (2018).

W Rozdziale I Doktorantka prezentuje interesujące właściwości dwumetalicznego borowodorku:  $NH_4Ca(BH_4)_4$ , w którym ilość wodoru jest relatywnie nie tak duża, ale to że rozkłada się w  $100^\circ C$  z wydzieleniem wodoru, jest aktualnie, najlepszym wodorkiem dla zastosowań praktycznych. Dlatego mgr Agnieszka Sarobrat, jako cel swej Pracy Doktorskie postawiła sprawdzenie, czy zastąpienie wapnia w  $NH_4Ca(BH_4)_4$  innymi metalami, da bardziej efektywne wodorki. Jako metale zostały wybrane skand, itr i glin.

We wspaniałym Rozdziale III, Doktorantka charakteryzuje wodór jako nośnik energii i stwierdza, że on sam nie spełnia takich warunków, ale ukryta w nim energia wyzwala się w reakcjach z innymi pierwiastkami i z punktu praktycznego, pierwiastkiem tym jest tlen. W kolejnym podrozdziale opisane są aktualne podstawowe metody otrzymywania wodoru przede wszystkim z metanu, ale także przyszłościowe, z wykorzystaniem promieniowania słonecznego, w tym najbardziej obiecującymi z wykorzystaniem fotokatod w elektrolizie wody. Bardzo interesującymi są dane w tablicy 1, prezentujące wymogi stawiane przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych dla magazynowania wodoru w lekkich pojazdach. Wymogi te dotyczą objętości masowych, molowych i objętościowych. Wymogi te wzrastają od 2020 roku do docelowego 1,7 razy. Koszt powinien zmaleć relatywnie z jednego do 0,8, odpowiednio. To wskazuje pilną potrzebę badań nad rozwiązaniem tego problemu.

W dalszych częściach Rozdziału, przedstawione są dzisiejsze problemy magazynowania wodoru uwzględniające wymogi materiałowe ścian ciśnieniowych zbiorników, bezpieczeństwa prac z wodorem, postaci fizycznej wodoru: ciecz, gaz, ciecz-gaz. Przepuszczalność wodoru przez metalowe ściany. W tej kwestii pomocna jest technika kosmiczna: ściany zbiorników z włókien węglowych, optymalny układ: ciecz-gaz. Pierwsze prototypy samochodów ze zbiornikami wodoru o tym systemie są już testowane.

Innymi problemami są magazynowanie wodoru z wykorzystaniem absorpcji w metalach, i adsorpcji w zeolitach i nanoporowatych ziarnach, oraz w wodorkach metali. W przypadku wodorków metali, nie opracowano jeszcze efektywnych metod ich recyklingu. Obiecującymi cyklami magazynowania i odzysku wodoru, są procesy odwodornienia i uwodornienia związków aromatycznych jak toluen. Są to procesy katalityczne, i dla lepszej ich efektywności należy prowadzić badania nad otrzymaniem nowych katalizatorów pracujących w jeszcze niższych temperaturach niż dzisiejsze.

Kolejne podrozdziały dotyczą wodorków metali, borowodorków metali oraz borowodorku amonowego. Doktorantka twierdzi, że w tych związkach, gdy metalami są Li, Mg i Al stosunek masowy wodór:metal jest na tle korzystny, że można je traktować jako magazyny wodoru. Jednak wiązania M-H w tych związkach mają charakter jonowy i ich termiczny rozkład do wodoru wymaga wysokich temperatur lub ich rozkład przebiega wolno. Tak więc nie są interesującymi jako magazyny wodoru. Borowodorki tych metali zawierające anion  $BH_4^-$ , reagują gwałtownie z wodą lub są piroforyczne jak i trujące. Otrzymuje się je zazwyczaj poprzez wymianę grup borowodorkowych lub wodorkowych metali mniej elektroujemnych z halogenkami metali bardziej elektroujemnych lub z ich alkoksy pochodnymi.

Chlorki metali przejściowych, tworzą w tych reakcjach, dwu lub trójmetalowe pochodne z anionami  $BH_4^-$ .

Zabiegiem zwiększającym ilość wodoru w tych cząsteczkach jest zamiana kationów metali, kationem amonowym  $NH_4^+$ .

Ostatnie podrozdziały dotyczą opisu prób otrzymania borowodorku skandu. Próby te kończyły się niepowodzeniem. Za to syntezy borowodorków itru i glinu zakończyły się sukcesem, co pozwoliło określić ich właściwości w tym strukturalne.

W rozdziale III Doktorantka przedstawiła skrótowo warunki pracy w atmosferze niereaktywnej argonu, ze zdjęciem aparatury. Poziom wody i tlenu w komorze był poniżej 1 ppm.

Następnie przedstawiono urządzenia, w których prowadzono reakcje: misa z elementem mieszającym oraz rurowy reaktor szklany posiadający dwa ramiona połączone rurowym łącznikiem ze spiekami filtrującym. Reaktory były wyposażone w zamknięcie korkiem typu ROTAF0, który pozwalał

na otwarcie łącznika ze szlifem. Dzięki temu reaktor mógł być połączony do układu "próżnia- argon". Reaktor ten zapewniał prowadzenie syntez wodorków w rozpuszczalniku: siarczku dimetylu(DMS) i ułatwienie separacji rozpuszczalnych w DMS produktów.

Kolejne podrozdziały to przedstawienie: spektroskopii FTIR , dyfrakcji rentgenowskiej, termogravimetrii, analizy wydzielanych gazów oraz obliczeń kwantowomechanicznych - DFT stosowanych w badaniach Doktorantki.

Badania te prowadzone były w dotychczas stosowanych układach typu „dry box”, ale co jest „novum”, działające w temperaturach ~ około minus 40° C.

Doktorantka powinna podać, jakie urządzenia zapewniały utrzymywanie tak niskich temperatur w komorze i w lodówce w niej się znajdującej. Jakie były rękawice, że były elastyczne w tak niskich temperaturach i jaka była w nich izolacja, by operator nie mroził dłoni?

Rozdział IV rozpoczyna prezentację wyników otrzymanych przez mgr Agnieszkę Starobrat, w ramach swej Pracy Doktorskiej.

Pierwszą grupą syntezowanych związków były borowodorki:  $\text{NH}_4\text{M}(\text{BH}_4)_4$  M= Sc, Y i Al. Syntezy te były poprzedzone otrzymaniem borowodorków itru i glinu w reakcji chlorków tych metali z  $\text{LiBH}_4$ , a w obecności  $\text{NH}_4\text{Cl}$  otrzymywano pochodne  $\text{NH}_4\text{M}(\text{BH}_4)_4$ .

Reakcje te były prowadzone metodą trybochemiczną poprzez zmielenie substratów w temperaturze – 35°C . W produktach pozostawał drugi produkt tych reakcji - chlorek litu

Ze względu na rozkład otrzymanych borowodorków w temperaturach powyżej 0° C, pomiary proszkowego RTG prowadzone były w temperaturach: - 40° C lub -33°C, pomiary FTIR ; w pastylce KBR zaprasowanej w używanej niskotemperaturowej komorze rękawicowej, w temperaturze – 37°C, a dalej w aparacie FTIR w temperaturze pokojowej, wykonując okresowo przemieszanie, by śledzić proces rozkładu parą wodną i tlenem, otrzymanych produktów w czasie.

Pomiary metodą DSC/TG wykonywane były klasycznie, wykorzystując powolny rozkład badanych próbek w temperaturze pokojowej, wyznaczając kolejne etapy rozkładów w wyższych temperaturach. Zaś wydzielane gazy podczas tych kolejnych etapów, analizowano za pomocą spektroskopii mas.

Otrzymane dyfraktogramy proszkowe po udokładnieniu Rietvelda do postaci prążkowej, były podstawą do obliczeń za pomocą programów mechaniki kwantowej, struktur komórek elementarnych, z umieszczonymi w niej cząsteczkami danego związku, o najmniejszej energii spośród innych wyliczonych struktur komórek elementarnych. Dla tej struktury Doktorantka podała między innymi, wymiary komórki elementarnej i przypisanie jej do odpowiedniej grupy krystalograficznej. Także wyliczała, teoretyczny dyfraktogram, który powinien być tożsamy z rzeczywistym. Jeśli wyliczenia kwantowomechaniczne wykazywały zbliżone energie struktur danej cząsteczki, wskazywało to na możliwość istnienia odmian polimorficznych danego związku.

Te wszystkie techniki były stosowane przez Doktorantkę dla wszystkich badanych przez nią związków.

W przypadku otrzymywania soli amonowych borowodorków skandu, itru i glinu, należy podkreślić, że jeśli nie można było otrzymać  $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ , to  $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{BH}_4)_4$ , tak.

Obliczenia kwantowomechaniczne pozwoliły przedstawić ułożenie cząstek otrzymanych borowodorków w komórce elementarnej. Pochodne itru i skandu należą do grupy krystalograficznej  $P2_1/c$ , zaś dla pochodnej glinowej  $Fddd$ .

W strukturze  $NH_4Sc(BH_4)_4$  jon skandu oddziałuje z trzema wodorami, z każdego z czterech grup borowodorowych, i jego formalna liczba koordynacyjna wynosi 12.

Badania FTIR wykazały, że badane borowodorki ulegają reakcjom z wodą i tlenem, powodując zanik kationu  $NH_4^+$ , a ostatnim produktem jest borowodorek litu.

Zaś pomiary DSC/TG wyznaczały temperatury kolejnych przemian badanych próbek podczas ich wygrzewania do zadanych temperatur. Po każdej przemianie, próbki były chłodzone i poddawane pomiarom RTG, FTIR jak i pomiarom rodzajów wydzielonych produktów gazowych, aby uzyskać wiedzę o mechanizmie rozkładu badanych związków i uzyskać wiedzę, czy wydzielone gazy zawierają wodór i w jakich ilościach molowych, o jakiej czystości i jakie związki go zanieczyszczają.

Te postępowania wskazują na wysoką skrupulatność Doktorantki jak i ogrom pracy włożonej w realizację swej Pracy Doktorskiej.

Wyniki badań destruktyw termicznych otrzymanych borowodorków, przedstawione są na kolejnych rysunkach i w tabelach. W tabelach przedstawione są zawartości chloru, azotu i wodoru w substratach oraz w stałej pozostałości, po rozkładzie próbek produktów w temperaturze pokojowej jak i teoretycznych produktów powstających w rozważanych przez Doktorantkę, ścieżkach rozpadu. Jednak realne składy odbiegają od przewidywanych w produktach rozważanych ścieżek.

Widma RTG wskazują na zanik sygnałów badanych borowodorków już w temperaturach około  $25^\circ C$ , a termogramy TG, szybką utratę masy w granicach do  $100^\circ C$ , szczególnie dla pochodnej glinowej. Zaś w widmach FTIR próbek grzanych do  $400^\circ C$ , widoczny jest zanik wiązań N-H grup amonowych w próbkach ogrzanych już w  $120^\circ C$ . Wskazuje to, że wydzielony wodór pochodzi z tych wiązań.

Można przypuszczać, że w tych warunkach dochodzi do wewnętrznej reakcji anionowych wodorów grupy borowodorowej z grupą  $NH_4$  dające tworzenie wiązań B-N z wydzielaniem wodoru. Nie towarzyszy temu utrata azotu w próbkach. Takim związkiem może być:  $NH_2BH_2$ , borazyna i w końcu BN jak i  $NH_3$  i  $B_2H_6$ , stwierdzone w próbkach rozpadu badanych borowodorków, w odpowiednich temperaturach.

W kolejnym podrozdziale Doktorantka opisuje syntezy pochodnych borowodorków skandu o wzorze  $MSc(BH_4)_4$  gdzie  $M=Rb, Cs$  i  $\gamma Li$ . Związki te powstają w reakcji trichloroskandu z trzema borowodorkami wymienionych metali. Produktami tej reakcji jest  $MSc(BH_4)_4$ ,  $MBH_4$  oraz  $M_3ScCl_6$

Reakcje te prowadzono w rozpuszczalniku DMS oraz w reaktorze dwururowym z łącznikiem z filtrem ceramicznym. Reaktor ten pozwalał odfiltrować rozpuszczalnik produktu od stałej pozostałości. Z produktów oddestylowano rozpuszczalnik w próżni. Otrzymane po oddestylowaniu, stałe produkty i stała pozostałość poddano opisanym wcześniej analizom. Wyniki proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej umożliwiły określić struktury pochodnych rubidowych i cezowych, które należą do następujących grup krystalograficznych:  $Pbcm$ , i  $P2_1/c$  odpowiednio.

Zapisane widma FTIR wszystkich badanych próbek potwierdziły otrzymanie czystych  $MSc(BH_4)_4$ .

Pomiary DSC i analiza wydzielanych gazów, wskazały, że pochodne rubidowe i cezowe rozkładają się z wydzielaniem wodoru w temperaturach  $232$  i  $238^\circ C$ . Wodór ten jest zanieczyszczony

niewielkimi ilościami boranów  $B_xH_x$ . Postulowane powstawanie boru pierwiastkowego w wyniku redukcji kationów boru w grupach  $BH_4^-$  podczas termicznego rozkładu, tłumaczy relatywnie duże ilości wydzielanego wodoru.

Obliczanie programami stosowanymi w mechanice kwantowej struktur  $\gamma-LiSc(BH_4)_4$ , prowadzone przez Doktorantkę, wykazały, że obok struktury  $\alpha$ -tego związku, istnieje jeszcze polimorficzna odmiana  $-\beta$ , nie opisane jeszcze w literaturze. Odmiana ta ma większą komórkę elementarną niż ma odmiana  $-\alpha$ . Na rys 52, przedstawione jest otoczenie jonu skandu przez atomy wodorów grup borowodorowych. W odmianie  $\alpha$  jon skandu oddziałuje z trzema wodorami grup borowodorowych z każdej grupy, a w odmianie  $-\beta$ , tylko z dwoma. To bardziej odsłania kation boru i powodować wzajemnie odpychanie kationów skandu i boru. Zwiększy to objętość cząsteczki-  $\beta$  i dalej komórki elementarnej.

Następne rozdziały poświęcone są problemom obliczeń komórek elementarnych poszczególnych związków, tak by znaleźć te, o najniższych energiach dających prążkowe widma RTG, zgodne z rzeczywistymi. Nieraz wymaga to obliczeń kilkunastu struktur i dobranie odpowiedniego programu.

W tej dziedzinie Doktorantka świetnie sobie daje radę.

W podsumowaniu mgr Agnieszka Starobrat, stwierdziła, że otrzymała pięć nowych związków chemicznych z grupy borowodorków, z podaniem ich komórek elementarnych, grup krystalograficznych, rozmiarów atomów oraz danych spektroskopowych: proszkowy RTG, FTIR, oraz dane DSC/TG. Także dwa nowe dwumetaliczne chlorki:  $M_3DcCl_6$ .

Interesującymi związkami jako magazyny wodoru, powinny być rubidowe i cezowe borowodorki skandu. Choć rozkładają się z wydzieleniem relatywnie dużych ilości wodoru dopiero w temperaturach  $\sim 230^\circ C$ , to ewentualnie znalezione katalizatory, mogą obniżyć te temperatury, jak związki tytanu w układach borowodorków żelaza.

W Rozdziale „Perspektywy dalszych badań” Doktorantka przedstawia swe zamierzenia prac badawczych. Dotyczą one przede wszystkim, rozwinięcia dotychczasowych badań.

Rozprawę Doktorską mgr Agnieszki Starobrat oceniam bardzo wysoko, oceny poszczególnych części przedstawiłem wcześniej: Wstęp zaznajamia czytelnika wszechstronnie z problemem wodoru jako paliwem przyszłości z uwzględnieniem wykorzystania w pojazdach małosilnikowych. Czyli, że będziemy jeździć jeszcze samochodami. Części opisujące wyniki własne, to dowód, że Doktorantka, skrupulatnie bada wszystkie otrzymane związki za pomocą tych metod analitycznych, które dają przejrzysty obraz przemian, którym te związki ulegają. Wykorzystuje także biegle, programy używane w obliczeniach mechaniki kwantowej, dla proponowania struktur badanych związków.

Należy podkreślić, że mimo, tak wielu danych, Rozprawę czyta się z przyjemnością, dzięki lotnemu stylowi pisania Doktorantki.

Muszę także nadmienić, że mgr Agnieszka Starobrat, pracowała w nowym typie „dry box”, w którym istniała atmosfera argonu, w której zawartość wody i tlenu, nie przekraczała 1 ppm, ale w odróżnieniu od klasycznych, temperatura w komorze wynosiła minus  $40^\circ C$ . To wymagało, poznania, a następnie stosowania nowych technik syntez i pomiarów.

Prace badawcze wykorzystujące klasyczną technikę „dry box” dały w ostatnich 70 latach, oddzielną chemię- chemię metaloorganiczną, o dużym znaczeniu teoretycznym, dającą nowe techniki syntez jak i nowe procesy przemysłowe. Używanie tak chłodzonych urządzeń „dry box”, może

otworzyć nową gałąź chemii: chemii związków nie tylko czułych na tlen i wodę, ale także, na wyższe temperatury niż 0°C.

Te wszystkie wymienione wysokie zalety Rozprawy mgr Agnieszki Starobrat, spotkały się z uznaniem Recenzentów renomowanych międzynarodowych czasopism naukowych, dopuszczających Jej 3 artykuły, zawierające wyniki zamieszczone w Rozprawie, do publikacji w Dalton Transation (IF > 4).

Otrzymanie 7 nowych związków z podaniem ich struktur:  $NH_4M(BH_4)_4$   $M=Sc,Y,Al$ ;  $M_3Sc(BH_4)_4$   $M=Rb, Cs$  ; oraz  $M_3ScCl_6$   $M = Rb, Cs$ ) jak i określenie parametrów krystalograficznych dla  $\alpha$  i  $\beta$  poliformów  $LiSc(BH_4)_4$  oraz opanowanie przez Doktorantkę prac w warunkach beztlenowych i bezwodnych w temperaturach  $\sim$  minus 40° C, pozwalają przyjąć Pracę Doktorską jak i recenzowaną Rozprawę p.t. " Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne", jako wyróżniającą.

Dlatego z całym przeświadczeniem, stwierdzam, że Rozprawa Doktorska mgr Agnieszki Starobrat, p.t. " Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne", spełnia kryteria określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r. Nr 164 poz. 1365) i to pozwala mi złożyć wniosek do Rady Naukowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, o dopuszczenie mgr Agnieszki Staobrat do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Proszę również Wysoką Radę, o rozważenie wyróżnienia Tej Rozprawy.

Wieny Sławiński

Recenzent Rozprawy Doktorskiej mgr Agnieszki Starobrat p.t. " Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne"

### **Uzasadnienie wniosku**

o wyróżnienie Rozprawy Doktorskiej mgr Agnieszki Starobrat p.t. " Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie: synteza i właściwości fizykochemiczne".

Prace ze związkami ekstremalnie czułymi na tlen i wodór prowadzone były początkowo metodą Schlenka, wprowadzenie urządzeń typu „dry box” pozwoliło otrzymywać te związki bardziej czyste, co miało istotne znaczenie dla biologii i katalizy.

Wprowadzenie nowego typu urządzeń: chłodzonych „dry box”, w których we wnętrzu komór panuje temperatura minus czterdzieści stopni Celsjusza, daje możliwość syntez całkowicie nowych związków, których substraty i produkty pośrednie wymagają ekstremalnie bezwodnych, beztlenowych warunków i temperatur poniżej zera Celsjusza.

Nowatorską cechą Pracy Doktorskiej Mgr Agnieszka Starobrat, świetnie zaprezentowanej w Rozprawie, jest umiejętne zastosowanie tej nowej techniki- pracy w chłodzonym urządzeniu typu „dry box”, niezbędnej do syntez pochodnych borowodorowych metali, czego owocem było otrzymanie 7 nowych związków, z których rubidowe i cezowe mogą spełniać rolę magazynowania wodoru.

Wincenty Skupiński