

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

Kraków, 20 stycznia 2021 r.

Recenzja pracy doktorskiej
mgr Rafała Owarzanego
„Nowe materiały do magazynowania wodoru
oparte na związkach bogatych w azot i bor:
synteza i charakterystyka fizykochemiczna”

W ramach rozwoju energetyki wodorowej jednym z podstawowych problemów jest opracowanie bezpieczniejszej metody magazynowania wodoru niż obecnie stosowane zbiorniki wysokociśnieniowe. W związku z tym intensywnie prowadzone są badania i poszukiwania materiałów silnie absorbujących wodór do zastosowań jako zbiorniki wodoru i spełniających odpowiednie wymogi techniczne. Jest to trudne zadanie, ponieważ takie materiały powinny mieć stosunkowo małą masę, odpowiednio dużą pojemność, szybko absorbować wodór przy ładowaniu i szybko go oddawać przy ciśnieniu i temperaturach bliskich pokojowej. Wśród takich materiałów interesujące są między innymi związki chemiczne typu soli metali lekkich zawierające duże ilości wodoru, a kryterium ich przydatności do magazynowania wodoru wiąże się z łatwością adsorpcji i desorpcji wodoru. Autor podjął ambitną próbę syntezy i zbadania takich soli z bogatym w wodór borowo-azotowym anionem łańcuchowym, na bazie potasu rubidu i cezu oraz grupy amonowej (NH_4), spodziewając się, że tego typu związki będą miały korzystnie parametry użytkowe do zastosowania jako magazyny wodoru.

Realizacja tego zadania wymagała dobrego zrozumienia procesów migracji i wiązania wodoru w materiałach absorbujących i wiążących wodór, a także ograniczeń wynikających z właściwości chemicznych i 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 doktoranta temat wymagał dużych umiejętności i biegłości zarówno w zakresie chemicznych technologii otrzymywania materiałów bogatych w wodór jak i znajomości różnych technik badań fizykochemicznych, oraz umiejętności interpretacji uzyskanych wyników.

Praca liczy 242 strony, obejmuje 10 rozdziałów merytorycznych wraz z obszernym wykazem literatury i jest uzupełniona suplementem zawierającym kopie 3 opublikowanych prac autora związanych z tematyką pracy.

Obszerny wstęp do pracy obejmuje szeroki rys historyczny dotyczący surowców energetycznych i wskazujący na rolę wodoru w energetyce przyszłości. W tym kontekście autor przedstawia założenia swojej pracy.

W ramach części literaturowej rozdział pierwszy dotyczy wodoru jako paliwa – jego produkcji oraz jego wykorzystania do napędu środków transportu. Szkoda, że autor nie wspominał tu szerzej o ogniach paliwowych, które wybrano jako optymalne do uzyskiwania energii elektrycznej z wodoru w środkach transportu, co rzutuje na wybór metody wytwarzania wodoru, który musi mieć wysoką czystość.

W rozdziale drugim autor omówił rodzaje zbiorników na wodór z perspektywy ich zastosowania w pojazdach. Tutaj brakuje mi omówienia możliwości zastosowania zbiorników stacjonarnych opartych na materiałach absorbujących wodór, co stanie się ważnym

zagadnieniem dla przyszłej energetyki wodorowej, gdzie wodór będzie w dużych ilościach wytwarzany i magazynowany nie tylko dla potrzeb transportu i stanie się podstawowym nośnikiem energii.

Rozdział trzeci dotyczy omówienia właściwości chemicznych i strukturalnych związków azotu i boru wiążących wodór. Autor, jako doświadczony chemik bardzo precyzyjnie omówił syntezę, wiązania chemiczne i właściwości takich związków zawierających wodór, znanych literaturowo. W szczególności dużo uwagi poświęcono borazonowi (NH_3BH_3) jako materiałowi do magazynowania wodoru, a także innym trójskładnikowym związkom borowo-azotowo-wodorowym. Równie dokładnie omówiono amidoborany i sole zawierające złożony anion ($\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$)⁻ - skrótowo (B_3N_2), co stanowi bardzo dobre przygotowanie do dalszych rozdziałów prezentujących wyniki syntez związków i soli otrzymanych przez autora. Zawartość i forma prezentacji tego rozdziału dowodzi bardzo dobrej znajomości przez autora zagadnień fizykochemicznych badanej grupy materiałów zawierających wodór.

Następnie na osobnej stronie autor przedstawił krótko, ale jasno i precyzyjnie cel swojej pracy, który określił jako wytworzenie i zbadanie właściwości fizykochemicznych soli Li, K, Rb, Cs oraz NH_4 z anionem (B_3N_2) z perspektywą ich zastosowania do magazynowania wodoru.

W rozdziale czwartym opisane zostały szczegóły warsztatu chemicznego autora – stosowane materiały i technologie przygotowania i syntezy próbek (mechano-chemiczna i mokra).

Zastosowane w pracy techniki pomiarowe zostały skrótowo omówione w rozdziale 5. Należy tu wymienić spektroskopię podczerwieni (IR), spektroskopię Ramana (RS), dyfrakcję rentgenowską (XRD), magnetyczny rezonans jądrowy (MRJ) oraz techniki termogravimetryczne (TGA, DSC, EGA) i przewodnictwo elektryczne. Autor nie wglębiając się w podstawy fizyczne stosowanych technik badawczych podaje, jakie informacje uzyskuje się z tych badań, oraz informuje, na jakich aparatach wykonywano badania. Z tych opisów wynika, że w pełni samodzielnie wykonywał autor badania spektroskopii optycznej i termogravimetrii, a pozostałe badania były realizowane we współpracy z autorem przez specjalistów danych technik pomiarowych. Pozwoliło to uzyskać wartościowe dane pomiarowe z najnowszych przyrządów badawczych XRD, MRJ wysokiej zdolności rozdzielczej i przewodnictwa elektrycznego.

Wyniki badań są przedstawione i dyskutowane w kolejnych rozdziałach. Należy tu zwrócić uwagę na bardzo dużą ilość danych eksperymentalnych, których omówienie, analiza i powiązanie było dużym wyzwaniem dla autora.

Rozdział 6 zawiera szczegółowe informacje o syntezie soli $\text{M}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$, gdzie $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ oraz NH_4 . Należy podkreślić, że dokonanie niełatwej syntezy soli na bazie K, Rb, Cs, i NH_4 jest oryginalnym osiągnięciem autora i świadczy o jego dużych uzdolnieniach jak chemika – doświadczalnika.

Rozdział 7 zawiera obszernie omówienie wyników badań spektroskopowych. Jako pierwsze omówione zostały badania spektroskopii w podczerwieni. Prezentowane widma wskazują na istnienie modów rozciągających ν i deformacyjnych δ wiązań B-H i N-H w anionie (B_3N_2). Autor porównując je zwraca uwagę, że dla soli z Rb i Cs. mody $\nu(\text{N-H})$ są dodatkowo rozszczepione (rys.56), co jest wyjaśnione jako związane z bardziej złożoną strukturą tych soli. W kolejnej sekcji autor omawia widma Ramanowskie (RS). Interesujące jest porównanie widm IR i RS (rys. 68). Jak widać widma są praktycznie identyczne. We wprowadzeniu autor stwierdził, że są one komplementarne, sądząc jednak z przedstawionego porównania prowadzą do identycznych wniosków, czyli wystarczyłoby jedno albo drugie badanie. Stąd pytanie – w czym autor widzi komplementarność tych badań

w odniesieniu do jego materiałów? Niemniej należy podkreślić, że całość analizy widm optycznych jest bardzo drobiazgowa, tłumacząc wszystkie charakterystyczne cechy tych widm, a co za tym idzie dynamikę wiązań N-H i B-H.

W obszernym podrozdziale dotyczącym spektroskopii MRJ przedstawione zostały wyniki badań na jądrach ^{11}B . Zaobserwowano występowanie tripletów i kwartetów linii odpowiadających odpowiednio wiązaniom BH_2 i BH_3 , które powiązano z oddziaływaniem typu J-J. Wyznaczone zostały stałe sprzężeń J i nie zaobserwowano ich zależności od metalu tworzącego sól. Na widmach (Rys. 77) widoczne są dodatkowe triplety i kwartety, które autor interpretuje jako pochodzące od zanieczyszczeń. Są to wyraźne linie i ich bardziej szczegółowa analiza byłaby bardziej pożądana niż bardzo obszernie przedstawiona analiza widm dla próbek $\text{NH}_4(\text{B}_3\text{N}_2)$ zanieczyszczonych produktami syntezy. Bardzo interesująca jest analiza widm rejestrowanych *in situ* w trakcie syntezy $\text{NH}_4(\text{B}_3\text{N}_2)$. Widoczny po długim czasie sygnał od prekursora oznacza chyba nadmiar prekursora, który nie miał z czym reagować. Badanie przebiegu tej reakcji jest ciekawe, ale w mojej ocenie stanowi „boczny tor” w stosunku do głównego celu pracy.

Odnosnie widm ^{11}B mam następujące pytanie. Ponieważ jądro ^{11}B ma spin $3/2$, a co za tym idzie posiada moment kwadrupolowy, w widmach powinno więc być też obserwowane rozszczepienie kwadrupolowe linii wynikające z gradientów pól elektrycznych w ramach wiązań, a tego efektu autor nie obserwuje i powstaje pytanie dlaczego?

Chciałbym też zapytać, czy i dlaczego nie wykonano pomiarów czasów relaksacji T_1 i T_2 ? Mogłoby to wnieść informacje na temat dynamiki wiązań. Ciekawe by też były badania w funkcji temperatury, które mogłyby dać informacje o stopniach swobody wiązań B-H.

Rozdział 8 obejmuje szczegółową analizę właściwości strukturalnych materiałów badanych techniką XRD, w tym prekursora – źródła anionu (B_3N_2). W tabeli 16 podano grupy przestrzenne uzyskane z dopasowań widm badanych materiałów. Przypuszczam, że w dopasowaniach zastosowano tu metodę Rietfelda. Chciałbym zobaczyć oryginalne widma z dopasowaniami i zapisem różnicowym. Dziwi bowiem nieco fakt, że zmiany metalu alkalicznego powodują tak duże zmiany symetrii struktur badanych soli, a nie wpływają istotnie na wzbudzenia obserwowane w widmach optycznych. W szczególności nie pasują do siebie z punktu widzenia symetrii struktury soli litu ($P4_2c$) i sodu ($P6_3/m$) (Tabela 16).

W drobiazgowej analizie danych dyfrakcyjnych autor poświęcił główną uwagę zróżnicowaniu i detalom złożonych struktur badanych materiałów, a w szczególności deformacjom struktury anionu (B_3N_2) w badanych solach. W ramach analizy struktury $\text{NH}_4(\text{B}_3\text{N}_2)$ interesującą jest analiza wiązań dwuwodorowych, a w szczególności dyskusja ich długości (Rys. 104). Nasuwa się tu pytanie, czy zmiany długości wiązania B-H korelują z łatwością uwalniania wodoru z próbki?

Jak sam autor to przyznaje technika XRD praktycznie nie jest czuła na położenia atomów wodoru, co mogło wpłynąć na oznaczanie struktur. Aby dokładnie zlokalizować atomy wodoru, a także prześledzić dynamikę wiązań wodoru, należałoby zrealizować badania na tych materiałach metodą dyfrakcji neutronów, tym bardziej, że autor odwołuje się i dyskutuje dane z badań neutronowych innych podobnych materiałów. Na przyszłość zachęcałbym autora do nawiązania kontaktu z grupą prof. Radosława Przeniosła z Wydziału Fizyki UW, która zajmuje się dyfrakcją neutronów.

W omawianiu i dyskusji wyników brakuje mi odniesienia się do zagadnienia wynikającego z celu pracy – co można powiedzieć o wpływie zmiany pierwiastka metalu na wiązania wodoru w badanych materiałach i na ile obserwowane lokalizacje i wiązania wodoru w tych materiałach ułatwiają lub też utrudniają zastosowanie ich do magazynowania wodoru.

W ramach analizy struktury $\text{NH}_4(\text{B}_3\text{N}_2)$ interesującą jest analiza wiązań dwuwodorowych, a w szczególności dyskusja ich długości (Rys. 104).

Bardzo ważny z punktu widzenia magazynowania wodoru jest rozdział 9, w którym autor prezentuje wyniki badań rozkładu termicznego soli $\text{M}(\text{B}_3\text{N}_2)$. Najbardziej zaskakującym jest tu wynik, że tylko sól Li oddaje czysty wodór w czasie rozkładu termicznego, co jest odzwierciedlone w krzywych DSC. W Tab. 24 podane są wyliczone temperatury rozkładu (brak niepewności pomiaru) i chciałbym tu zwrócić uwagę, że najbardziej miarodajna jest temperatura „max” gdyż jest wyznaczana jako ekstremum pierwszej pochodnej krzywej TG. Jak wynika z tej tabeli temperatura rozkładu nie zależy istotnie od pierwiastka metalu.

Bardzo interesujący jest rozdział 10, w którym przedstawione są wyniki dodatkowych badań soli $\text{Li}(\text{B}_3\text{N}_2)$. Przedstawiono tu widma MRJ korelacyjnej, dwuwymiarowej spektroskopii B i H pozwalającej prześledzić ich sprzężenie, oraz uzyskać widmo protonowe tej soli (Rys. 115). Podano interpretacje prawie wszystkich widocznych linii odzwierciedlających sprzężenia H z B i N. Brakuje mi tu jednak interpretacji linii przy około 0.5 ppm, która jest stosunkowo wyraźna i trudno przyjąć, że ma „niewielką intensywność”.

Omówiono tu też wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego tej soli w kontekście danych literaturowych i wykazano, że ten związek ma stosunkowo dobre przewodnictwo elektryczne.

W rozdziale tym przedstawione też zostały ciekawe wyniki badań MRJ ^7Li techniką MAS w próbce $\text{Li}(\text{B}_3\text{N}_2)$. W tej technice szybkoobrotowa głowica MRJ pozwala wyeliminować rozszczepienie dipolowe dla widm ciał stałych w celu poprawnego wyznaczenia przesunięcia chemicznego. Badania przeprowadzono w funkcji temperatury i zaobserwowano przesunięcie sygnału i jego zwężenie ze wzrostem temperatury (rys. 121). Zostało to zinterpretowane jako związane ze wzrostem mobilności jonów litu. Mam tu następujące uwagi:

- Na widmach (Rys. 120) w niskich temperaturach linia jest ewidentnie asymetryczna, co sugeruje nałożenie się dwóch szerokich linii. Wygląda na to że ta słabsza linia przy ok. 5 ppm nie przesuwana się z temperaturą – czy autor może to zinterpretować?

- Kolejna bardziej ogólna - szerokość połówkowa linii jest odwrotnie proporcjonalna w szczególności do czasu relaksacji T_2 .

- I jeszcze uwaga – na rys 121 powinny być zaznaczone niepewności pomiarów.

Jest to też interesująca, ale „boczna” tematyka, gdyż nasuwa się pytanie - co nowego zdaniem autora wniosło badanie MAS MRJ ^7Li w wiedzę na temat przydatności tego materiału do magazynowania wodoru?

Pracę kończy „Podsumowanie i perspektywy dalszych badań”. Doktorant skomentował tu w syntetycznej formie uzyskane wyniki i zarysował ciekawe propozycje dalszych badań.

Nieco pesymistyczny wydźwięk ma wniosek autora, że magazynowanie wodoru w związkach chemicznych w ciele stałym nie ma perspektyw aplikacyjnych. Z drugiej strony bardzo interesujący jest pomysł autora dotyczący zastosowania nanocząstek soli litu z odpowiednim katalizatorem jako materiału do stacjonarnego magazynowania wodoru, oraz drugi – zastosowania jako elektrolitu w ogniwach litowych.

Na duże uznanie zasługuje całość badań eksperymentalnych zrealizowanych przez autora i kompleksowa ich analiza w oparciu o badania strukturalne i spektroskopowe. Warte podkreślenia jest, że część badań doktoranta została opublikowana w 3 artykułach w uznanych czasopismach międzynarodowych. Co prawda konkluzje końcowe pracy wskazują, że przebadane materiały nie są dobrymi kandydatami do magazynowania wodoru, ale dobrze byłoby to zrozumieć i wyjaśnić na poziomie analizy wiązań i lokalizacji wodoru w

strukturach. Pozwoliłoby to też lepiej wybrać kolejne materiały – „kandydatów” do magazynowania wodoru

Praca jest napisana i zredagowana bardzo starannie, na wysokim poziomie naukowym. Autor czytelnie i jasno przedstawił swoje tezy i logicznie uzasadnione wnioski. Mam tu jednak jeszcze uwagi o charakterze ogólnym i redakcyjnym.

W tabelach zmierzone parametry (np. odległości atomów i długości wiązań) są podane z dużą precyzją, a niepewności nie są podawane za wyjątkiem Tab. 16, gdzie niepewności są na drugim i trzecim miejscu po przecinku. Natomiast dyskutowane i interpretowane różnice odległości i długości wiązań są na poziomie ostatniej cyfry po przecinku, czyli w zakresie niepewności pomiaru, co w efekcie poddaje w wątpliwość niektóre wnioski autora.

Technika Magnetycznego Rezonansu Jądrowego ma polski skrót MRJ i ten skrót powinno się używać w polskim tekście, a nie NMR jak pisze autor.

I jeszcze jedna uwaga natury językowej, dotycząca tłumaczenia. Angielskie słowo „armchair” to fotel z podłokietnikami, co dobrze odzwierciedla angielską nazwę tego typu struktury, a zatem polski odpowiednik powinien brzmieć: konfiguracja „fotelikowa”, a nie „krzeselkowa”.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że doktorant jest jednym z niewielu w Polsce zajmujących się zagadnieniami badań materiałów do magazynowania wodoru. Jest to ważne, gdyż prace naukowe w tej tematyce są intensywnie prowadzone w prestiżowych ośrodkach naukowych USA, Wielkiej Brytanii, Niemiec i Francji. To podnosi znaczenie jego doktoratu dla rozwoju tych badań w Polsce i dobrze by było, aby kontynuował i rozwijał tę tematykę.

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 magistra Rafała Owarzanego w pełni spełnia kryteria dotyczące rozpraw doktorskich zgodnie z brzmieniem ustawy o stopniach i tytule naukowym. W związku z powyższym stawiam wniosek o przyjęcie tej rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie mgr Rafała Owarzanego do dalszych etapów przewodu doktorskiego oraz do publicznej dyskusji nad rozprawą .

Figiel