

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Zakroczymski  
Instytut Chemii Fizycznej PAN

## Recenzja rozprawy doktorskiej

**mgra Rafała Owarzanego**

**„Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na związkach bogatych w azot i bor:  
synteza i charakterystyka fizykochemiczna”**

### Wstęp

Praca doktorska Pana mgra Rafała Owarzanego dotyczy syntezy i charakterystyki fizykochemicznej nowych związków chemicznych bogatych w wodór, mianowicie soli z borowo-azotowym anionem o ogólnym wzorze  $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ . Praca została wykonana w Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych, Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem prof. dra hab. Wojciecha Grochali i dra Karola Fijałkowskiego (promotor pomocniczy). W Laboratorium tym od wielu lat prowadzone są m. in. badania nowych materiałów, które z racji dużej zawartości wodoru i odpowiednich właściwości fizykochemicznych mogłyby spełniać rolę chemicznych magazynów wodoru. Praca mgra Rafała Owarzanego stanowi więc kolejne ogniwo tych szeroko zakrojonych badań. Nie trzeba dodawać że z racji wagi, jaką ma bezpieczne magazynowanie i następnie efektywne uzyskanie wodoru w perspektywie rozwoju tzw. energetyki wodorowej, praca Doktoranta wpisuje się w aktualne i ważne kierunki badań.

Przedłożona rozprawa doktorska ma klasyczną formę – obejmuje następujące części: Wstęp, Część literaturowa, Cele pracy, Metodyka pomiarów, Wyniki eksperymentalne, Podsumowanie i perspektywy dalszych badań, Literatura. Ponadto zawiera kopie 3 artykułów powiązanych z pracą doktorską, opublikowanych w znaczących czasopismach (*Inorganic Chemistry, Crystals, Dalton Transactions*). Warto dodać, że Doktorant jest pierwszym współautorem tych publikacji.

Rozprawa jest stosunkowo obszerna. Liczy 242 strony, zawiera 121 rysunków, 28 tabel i 323 cytowane pozycje literaturowe. Mimo to czyta się ją z zainteresowaniem i przyjemnością. Jest to zasługa klasycznego układu rozprawy, poprawnego języka, a przy tym, pomimo naukowych terminów, lekkiego a zarazem charakterystycznego dla Autora stylu pisania. Nieliczne zauważone błędy są na tyle drobne, że nie ma potrzeby ich przytaczania. Pomocne, ale nie zakłócające toku rozważań, są uzupełniające przypisy. Na podkreślenie zasługuje również niezwykle staranne i atrakcyjne przedstawienie materiału ilustracyjnego (zdjęcia, schematy struktur krystalicznych, wykresy).

## Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawę poprzedza wstęp, w którym Autor przechodząc od rozważań ogólnych na temat surowców energetycznych i transportu na przestrzeni dziejów, poprzez niepokojący stan teraźniejszej energetyki (wyczerpywanie surowców kopalnych, zanieczyszczanie środowiska naturalnego, efekt cieplarniany), dochodzi do powszechnie podzielanego poglądu o konieczności przechodzenia na paliwo wodorowe. Rozwój energetyki wodorowej zależy od rozwiązania wielu problemów, głównie dotyczących sposobów jego wytwarzania i magazynowania. Te kluczowe zagadnienia są omówione w pierwszych dwóch rozdziałach części literaturowej rozprawy. W kontekście wymogów technicznych stawianych magazynom wodoru, w szczególności do zastosowań mobilnych (pojazdy), Autor szczegółowo omawia i porównuje zbiorniki kompresyjne, kriogeniczne, adsorpcyjne (fizyczne) i absorpcyjne (chemiczne). Z tymi ostatnimi, mimo dotychczas niezbyt efektywnych osiągnięć, w dalszym ciągu wiąże się pewne nadzieje.

Związek chemiczny spełniający rolę ekonomicznego i efektywnego magazynu wodoru do zasilania pojazdów, oprócz znacznej pojemności (zawartości wodoru), powinien być w miarę trwały, tak by uwalniał wodór odpowiednio szybko w temperaturze około 90 °C, uważanej za optymalną. Uznawane powszechnie wymagania stawiane magazynom wodoru zostały określone i są aktualizowane przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych (*DoE*). Doktorant przeanalizował szereg zbadanych wcześniej i opisanych w literaturze wodorków metali  $MH_x$ , wodorków mieszanych  $M^I M^{II} H_x$ , amidków  $M(NH_2)_x$  i borowodorków  $M(BH_4)_x$ . Większość z nich nie spełnia wymagań *DoE* z powodu zbyt wysokiej temperatury rozkładu. Stąd zainteresowania doktoranta poszły w kierunku osobnej grupy związków zawierających azot i bor oraz atomy wodoru o przeciwnych ładunkach formalnych w obrębie jednej cząsteczki. Ponieważ rekombinacja różnoimiennych atomów wodoru  $H^+$  i  $H^-$  jest ułatwiona, to związki te wykazują zwykle niższą temperaturę uwalniania wodoru.

Sztandarowymi przedstawicielami związków azotu i boru z wodorem są borowodorek amonu  $NH_4BH_4$ , borazan  $NH_3BH_3$  oraz amidoborany  $M(NH_2BH_3)_x$ . Związkowi tym poświęcony jest obszerny rozdział III części literaturowej. Autor w sposób systematyczny omówił w nim syntezę, strukturę krystaliczną, rozkład termiczny, charakterystykę spektroskopową oraz przydatność tych związków jako magazynów wodoru. W szczególności uwaga Autora skupiona jest jednak na solach z borowo-azotowym anionem łańcuchowym  $(BH_3NH_2BH_2NH_2BH_3)^-$ , w skrócie  $(B_3N_2)^-$ . Nie mogło tu zabraknąć odniesień do wcześniejszych prac wykonanych w macierzystym Laboratorium. Niejako dodatkowo autor omówił azotek boru, BN znany przede wszystkim z wyjątkowej wytrzymałości termicznej i wysokiej twardości.

Część literaturowa rozprawy jest opracowana w sposób przejrzysty, ułatwiający czytelnikowi śledzenie toku myśli autora. Podane informacje na temat syntez, struktur i specyficznych właściwości odnośnych związków są dobrze udokumentowane i wyczerpująco skomentowane. Autor nie stroni od licznych odniesień historycznych, oczywistych faktów, a nawet od ciekawostek, ale są one podane w takim stylu, że nie rażą, a wręcz przeciwnie pobudzają zainteresowanie czytelnika.

Już podczas rozważań w części literaturowej Autor naprowadza na cel swojej pracy. Został on konkretnie sformułowany w części III rozprawy. Jest nim synteza i kompleksowa charakterystyka czterech dotychczas nie znanych soli:  $K(B3N2)$ ,  $Rb(B3N2)$ ,  $Cs(B3N2)$  i  $NH_4(B3N2)$  (element nowatorski pracy) oraz dwóch soli już znanych:  $Li(B3N2)$  i  $Na(B3N2)$ . Drobną uwagę; na stronie 87 podano mylnie liczby wymienionych soli, 5 i 3, zamiast odpowiednio 4 i 2. Analiza rozkładu termicznego będzie podstawowym kryterium możliwości wykorzystania soli  $M(B3N2)$  jako stałych magazynów wodoru. Ponadto, Doktorant postawił sobie za cel dokładniejszą analizę soli  $Li(B3N2)$ . Sól ta po raz pierwszy opisana przez Fijałkowskiego i współpracowników (2014), z aplikacyjnego punktu widzenia wydaje się być najbardziej atrakcyjna spośród wszystkich dotychczas zsyntezowanych soli  $M(B3N2)$ .

Część doświadczalna rozprawy (IV Metodyka pomiarów) jest przedstawiona wzorowo. W sposób zwięzły a zarazem treściwy opisano procedury stosowane podczas pracy z substancjami wrażliwymi na kontakt z powietrzem atmosferycznym, podano użyte odczynniki oraz opisano zarówno technikę suchej syntezy mechanochemicznej jak i syntezy mokrej w roztworze. Dalej w podobnie zwięzły sposób przedstawiono techniki pomiarowe wykorzystane do scharakteryzowania otrzymanych związków: spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni (IR), spektroskopię Ramana, dyfrakcję rentgenowską (XRD), jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) i spektroskopię impedancyjną w ciele stałym. Do badania zdolności uwalniania wodoru wykorzystano termogravimetrię (TGA), skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) oraz spektrometrię masową (MS).

Przedstawiony opis metodyki pomiarów, jak również wnikliwa analiza ich wyników w dalszej części rozprawy świadczą o znakomitym przygotowaniu doktoranta do prowadzenia badań w dziedzinie syntezy chemicznej i fizykochemii. Korzystanie z nowoczesnych technik pomiarowych wymagało współpracy z osobami z innych ośrodków badawczych, o czym autor rzetelnie informuje. Nie ulega jednak wątpliwości, że korzystając z koniecznej pomocy w niektórych pomiarach, Doktorant był osobą inspirującą i aktywną.

W następnej najbardziej rozbudowanej części rozprawy (V Wyniki eksperymentalne), w sześciu tematycznych rozdziałach, przedstawiono i przedyskutowano uzyskane wyniki badań.

W pierwszym z rozdziałów opisano syntezy soli  $M(B3N2)$ . W przypadku soli  $Li(B3N2)$  i  $Na(B3N2)$  mogła być wykorzystana zarówno synteza sucha na drodze reakcji mechanochemicznej w ciele stałym, jak i synteza mokra w roztworach. Natomiast odpowiednie sole metali alkalicznych cięższych od Na (K, Rb i Cs) oraz amonu  $NH_4$  mogły być uzyskane tylko metodami syntezy mokrej. W tym miejscu trzeba docenić zaproponowane modyfikacje tych metod. Otóż w odniesieniu do suchej syntezy  $Li(B3N2)$ , zamiast mielenia reagentów w stalowym młynie dyskowym, zastosowano ucieranie reagentów w moździerzu agatowym. Dzięki temu otrzymany produkt był pozbawiony zanieczyszczeń żelazem, co miało dalej znaczenie na wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego. Z kolei, w wypadku syntezy mokrej, w miejsce klasycznej syntezy na drodze bezpośredniej reakcji wodorku metalu z borazanem, wobec braku dostępu do wodorków Rb i Cs, zastosowano reakcję metatezy wykorzystującej odpowiednie prekursorzy zawierające słabo koordynujące jony.

W następnych trzech rozdziałach przedstawiono widma zsyntetyzowanych przez autora związków soli  $M(B_3N_2)$  uzyskane za pomocą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (IR), rozpraszania ramanowskiego oraz jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Ponieważ metodą IR uzyskuje się widma stosunkowo prosto i szybko, autor korzystał z tej metody również do rutynowego sprawdzania jakości i czystości nie tylko produktów, ale także substratów i wybranych prekursorów reakcji metatezy.

Analiza wszystkich przedstawionych w rozprawie widm spektroskopowych jest przeprowadzona niezwykle wnikliwie. Autor nie tylko identyfikuje grupy funkcyjne z ich charakterystycznymi drganiami (rozciągające  $\nu(N-H)$  i  $\nu(B-H)$ , deformacyjne  $\delta(NH_2)$ ), ale na podstawie nawet niewielkich różnic w strukturze widm wyciąga wnioski odnośnie przebiegu syntezy, rodzaju prekursora czy obecności zanieczyszczeń. Koronnym przykładem wnikliwych dociekań jest analiza najbardziej złożonych widm substratów i produktów reakcji syntezy soli amonowej  $NH_4(B_3N_2)$ . Reakcję syntezy tej soli zbadano również pomiarami NMR *in situ*.

Kolejnym etapem charakterystyki zsyntetyzowanych soli  $M(B_3N_2)$  są badania ich struktury krystalicznej. Zbadano również strukturę prekursora anionowego w reakcji metatezy, czyli soli zasady Verkade'a  $(C_{18}H_{39}N_4PH)(B_3N_2)$ . Autor przygotował próbki, zaś odnośne struktury zostały rozwiązane w specjalistycznych laboratoriach Uniwersytetu przez współpracujących kolegów. Sposób przedstawienia wyników jak i opisu struktur wskazuje jednak, iż doktorant był aktywnym uczestnikiem odnośnych badań i że swobodnie porusza się w metodzie dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Następnie przedyskutowano wyniki badań rozkładu termicznego soli  $M(B_3N_2)$  litowców i amonu. Te wyniki są najbardziej oczekiwane przez czytelnika, gdyż właśnie te sole zostały zsyntetyzowane z myślą o ewentualnym ich wykorzystaniu jako chemiczne magazyny wodoru do zasilania niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Krzywe TGA, DSC i MS zarejestrowano w zakresie temperatur od 0-200 °C. Zbadano również widma absorpcyjne IR stałych pozostałości wygrzewanych soli  $M(B_3N_2)$ . Niestety, wnioski nie są zbyt optymistyczne. Wszystkie sole, poza litową  $Li(B_3N_2)$ , wydzielają zanieczyszczony wodór (amoniak, diboran), a w przypadku soli amonowej wydziela się również borazyna. Poza tym sole  $M(B_3N_2)$  ulegają rozkładowi w zakresie temperatur 120-180 °C. Zatem nawet sól litowa  $Li(B_3N_2)$ , wydzielająca czysty wodór, nie spełnia kryterium temperaturowego *DoE* (90 °C).

Jak już wspomniano, soli tej doktorant poświęcił dodatkową uwagę, podając w odrębnym rozdziale bardziej szczegółową analizę widm NMR oraz wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego metodą spektroskopii impedancyjnej.

W ostatnim, krótkim rozdziale, autor podsumowuje wykonaną pracę oraz kreśli perspektywy dalszych badań. Nie ukrywa swojej krytycznej oceny odnośnie perspektyw magazynowania wodoru w postaci związków chemicznych w ciele stałym. Uważa, że problemy natury termodynamicznej, kinetycznej, ekonomicznej oraz związane z zapewnieniem bezpieczeństwa nie pozwolą na szersze stosowanie chemicznych magazynów wodoru. Jako ostatnie słowo podsumowania przytacza cytat z książki *Ignition!: An informal history of liquid rocket propellants* Johna D. Clarka: „(...) people used to ask me «What is an exotic fuel anyway?» and I would answer «It's expensive, it's got boron in it, and it probably doesn't work.». Wspomniana książka ukazała się 1972 roku. Czy niepochlebna opinia o

obecności boru w paliwie jest ogólnie słuszna? Może niekoniecznie. Być może nie tylko sól litowa, ale również pozostałe sole  $M(B_3N_2)$  w wyniku ich modyfikacji okażą się przydatne w specjalnych zastosowaniach? W każdym razie szczerą i krytyczną oceną praktycznych aspektów własnej pracy, rzadko spotykana, moim zdaniem zasługuje na uznanie. Zresztą, wydaje mi się, że Doktorant ma powody by czuć satysfakcję z naukowych (poznawczych) wyników swojej pracy. Jeśli będzie kontynuował badania w dziedzinie magazynowania wodoru, to można mu życzyć uzyskania związku o cechach odwracalnego magazynu (akumulatora).

### **Podsumowanie i ocena końcowa**

Pan mgr Rafał Owarzany wykonał interesującą pracę doktorską na ważny temat dotyczący chemicznego magazynowania wodoru. W tym celu zsyntetyzował oraz bardzo wnikliwie i wyczerpująco zbadał nowoczesnymi metodami właściwości fizykochemiczne czterech nowych związków chemicznych bogatych w wodór, mianowicie soli K, Cs, Rb i  $NH_4$  zawierających anion  $(BH_3NH_2BH_2NH_2BH_3)^-$ , oraz dwóch wcześniej znanych analogicznych soli Li i Na. Mimo, że związki te nie spełniają w pełni wymagań stawianych magazynom wodoru w zastosowaniach praktycznych, to uzyskane wyniki pracy doktorskiej znacznie rozszerzyły, a w wielu kwestiach usystematyzowały stan wiedzy o odnośnej grupie związków. Dlatego należy uznać, że cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte. Dodając do tego opublikowanie trzech artykułów naukowych w znaczących czasopismach naukowych, można stwierdzić że doktorant jest nie tylko przygotowany do samodzielnej pracy badawczej, ale także do dzielenia się swoją wiedzą. Potwierdza to również bardzo dobrze opracowana i napisana rozprawa doktorska.

Podsumowując, recenzowana rozprawa doktorska spełnia z nadwyżką wymagania ustawowe (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, z późniejszymi zmianami) jak i wymagania zwyczajowe stawiane rozprawom doktorskim. Dlatego wnoszę o dopuszczenie jej autora, Pana mgra Rafała Owarzanego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie zwracam się z wnioskiem do Rady Dyscypliny Naukowej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Warszawa, 22.01.2021

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Zakroczymski  
Instytut Chemii Fizycznej PAN

## Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

**mgra Rafała Owarzanego**

**„Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na związkach bogatych w azot i bor:  
synteza i charakterystyka fizykochemiczna”**

1. Praca doktorska dotyczy interesującej poznawczo i mającej potencjalne znaczenie praktyczne tematyki chemicznych magazynów wodoru.
2. Doktorant zrealizował ambitny plan zsyntetyzowania po raz pierwszy czterech nowych soli K, Cs, Rb i NH<sub>4</sub> zawierających anion (BH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, oraz dwóch wcześniej znanych analogicznych soli Li i Na. Z uwagi na wysoką reaktywność tych związków, ich synteza wymagała dużego doświadczenia laboratoryjnego.
3. Z kolei charakterystyka właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków wymagała dobrej znajomości i zrozumienia wielu różnorodnych metod pomiarowych.
4. Mimo że zsyntetyzowane związki nie spełniają wszystkich wymagań stawianych magazynom wodoru, to zakres badań i nadzwyczaj wnikliwa analiza uzyskanych wyników stanowią znaczący wkład do wiedzy o tego rodzaju związkach.
5. Duża część badań została opublikowana w 3 artykułach w uznanych czasopismach. Doktorant jest pierwszym współautorem tych publikacji.
6. Zarówno poziom naukowy jak i edytorski rozprawy doktorskiej są wzorowe. Świadczy to o rozległej wiedzy, erudycji i sumienności Doktoranta. W moim przekonaniu jest on już w dużym stopniu dojrzałym badaczem.

