



Warszawa, dnia 29.08.2020 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgra Wojciecha Wegnera

„Nowe wielofunkcyjne materiały oparte na związkach boru i magnezu, lantanowców lub wybranych metali przejściowych: synteza i charakterystyka fizykochemiczna”

Wstęp

Praca doktorska Pana mgra Wojciecha Wegnera jest pracą o charakterze interdyscyplinarnym - została wykonana w ramach Międzywydziałowych Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich w zakresie nauk Matematyczno-Przyrodniczych UW, pod kierunkiem prof. dra hab. Wojciecha Grochali (Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych, Centrum Nowych Technologii UW) oraz prof. dra hab. Jacka Majewskiego (Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki UW). Przedmiotem pracy, którą autor sytuje na styku fizyki i chemii, jest synteza i charakterystyka nowych materiałów wielofunkcyjnych posiadających grupę borowodorkową. Z jednej strony, układy borowodorkowe mogą stanowić chemiczne magazyny wodoru. Zagadnienie to jest od wielu lat przedmiotem intensywnych badań, gdyż magazynowanie wodoru jest podstawowym elementem tzw. energetyki wodorowej. Z drugiej strony, rozkład termiczny borowodorków metali może prowadzić do powstawania materiałów ceramicznych o cennych właściwościach użytkowych. Łącząc te dwa zagadnienia, praca doktorska mgra Wojciecha Wegnera wpisuje się w aktualne i ważne kierunki badań.

Omawiana praca doktorska jest kolejnym etapem edukacji i aktywności naukowej Pana Wojciecha Wegnera. Jest on laureatem wyróżnionych prac licencjackiej (2013) i magisterskiej (2015) na Wydziale Fizyki UW oraz wyróżnionej pracy inżynierskiej (2016) na Wydziale Fizyki PW. Za pracę licencjacką otrzymał również wyróżnienie firmy DuPont w konkursie „Złoty Medal Chemii” (ICChF PAN). Warto dodać, że badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej były finansowane m.in. przez MNiSW (Diamentowy Grant) i NCN (Opus, Preludium).

Przedłożona rozprawa doktorska jest napisana w klasycznej formie i obejmuje następujące części: wstęp, wprowadzenie literaturowe, stosowane metody badawcze, wyniki własne, podsumowanie, perspektywy dalszych badań i bibliografię (334 pozycje). Rozprawa jest bardzo obszerna (267 stron) ale jest to uzasadnione szerokim zakresem przeprowadzanych badań. Do rozprawy dołączono kopie 4 publikacji ściśle związanych z rozprawą; we wszystkich tych publikacjach doktorant jest pierwszym współautorem. Doktorant jest również współautorem 11 innych publikacji (w 3 jako pierwszy współautor) powiązanych tematycznie z pracą dokorską.

Dorobek publikacyjny upoważniałby doktoranta do przedstawienia rozprawy w formie spójnego zbioru opublikowanych artykułów, zatem tym bardziej trzeba docenić trud napisania obszernej rozprawy w formie tradycyjnej. Świadczy to nie tylko o ogromnym zaangażowaniu i pracowitości ale również, jak sądzę, o chęci podzielenia się tajnikami pomiarów laboratoryjnych (trudności, sukcesy, niepowodzenia) i nabytym doświadczeniem badawczym, na które zwykle nie ma miejsca w publikacjach. Może dlatego rozprawa przypomina momentami dziennik laboratoryjny, zaś autor często używa formy osobowej. W opracowaniach naukowych forma ta raczej nie jest zalecana, jednak w odniesieniu do omawianej pracy, w ramach której doktorant współpracował z wieloma osobami z różnych ośrodków badawczych, ma to pozytywny skutek. Otóż forma osobowa, a zarazem rzetelność autora w podawaniu udziału współpracowników i kolegów w badaniach, pozwala należycie ocenić rolę doktoranta. Nie ma wątpliwości, że była to rola główna i inspirująca.

Ocena merytoryczna rozprawy

Cele, motywacja i zakres pracy doktorskiej podane są już we wstępie do rozprawy (rozdział I). Zwykle umieszcza się je po części literaturowej, kiedy czytelnik jest już zaznajomiony z tematyką pracy. Można przypuszczać, że doktorant rozpoczynając pracę miał już jasno sformułowane jej cele i zakres. Zapewne wynikało to z wcześniejszego zaangażowania pana Wojciecha Wegnera w prace prowadzone w Laboratorium prof. Wojciecha Grochali, skoncentrowane na poszukiwaniu efektywnych sposobów magazynowania wodoru oraz nowych materiałów funkcjonalnych.

Głównym celem pracy była synteza oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych szeregu materiałów opartych na związkach boru i magnezu, lantanowców lub wybranych metali przejściowych. W tym miejscu autor uprzedza czytelnika, że prawie wszystkie otrzymane materiały będą nowymi związkami chemicznymi oraz że zostaną ocenione pod względem ich zdolności do magazynowania wodoru, jako potencjalne prekursory cennych materiałów ceramicznych oraz jako materiały magnetyczne. Podane cele pracy są nie tylko bardzo ambitne, ale w dużym stopniu nowatorskie. Uwzględniając liczbę otrzymanych związków oraz różnorodność stosowanych metod pomiarowych i analitycznych, zakres pracy można ocenić jako nadzwyczaj szeroki.

Na drugą część rozprawy, stanowiącą wprowadzenie literaturowe (rozdział II), składają się rozważania na temat magazynowania wodoru, borowodorków, materiałów ceramicznych i właściwości magnetycznych borowodorków lantanowców.

W pierwszym podrozdziale II.1, nieoczekiwanie najwięcej uwagi autor poświęcił różnym aspektom magazynowania wodoru w postaci sprężonego gazu oraz w stanie ciekłym.

Bardzo szczegółowe informacje, jakkolwiek interesujące, wydają się tej rozprawie, traktującej o chemicznym magazynowaniu wodoru, zbyt rozbudowane. Ponadto poprzedzono je niezbyt udanym, ogólnym wprowadzeniem na temat magazynowania energii (str.25). Ze względu na styl, niezręcznie użyte słowa, powtórzenia oraz oczywiste stwierdzenia, cały ten akapit można by usunąć. Analogiczne błędy (choć w mniejszym stopniu) pojawiają się w dalszym tekście tego podrozdziału. Nie mają one jednak wpływu na naukowy sens przekazu i nie ma potrzeby ich przytaczania.

Sposób i jakość przekazu ulega nagłej poprawie, gdy autor przechodzi do omawiania bliskich mu zagadnień, właściwych dla tematu rozprawy, czyli do układów borowodorkowych. W podrozdziale II.2 autor przybliży historię odkrywania tych związków i opisuje ich struktury, właściwości fizyczne i chemiczne. Specyficzne właściwości borowodorków decydują o ich wielofunkcyjnym charakterze i stąd o możliwościach ich różnych zastosowań. W sposób szczegółowy omówiono borowodorki metali ziem rzadkich (w tym lantanowców), borowodorek magnezu, borowodorek amonu, amonowe pochodne borowodorków metali oraz borowodorki metali przejściowych.

Następny podrozdział II.3 poświęcony jest borom metali, w szczególności borom lantanowców, oraz azotkowi boru. Są to również materiały wielofunkcyjne charakteryzujące się nie tylko wyjątkowymi własnościami mechanicznymi i termicznymi, ale również specyficznymi własnościami fizykochemicznymi, elektrycznymi i magnetycznymi. Zainteresowanie doktoranta tą grupą materiałów ceramicznych było umotywowane głównie tym, iż można je uzyskać w wyniku termicznego rozkładu borowodorków.

Ostatni podrozdział II.4 wprowadzenia literaturowego dotyczy właściwości magnetycznych jonów lantanowców w otoczeniu boru i wodoru. Wydaje się, że to zagadnienie jest szczególnie bliskie doktorantowi z racji jego wykształcenia i wiedzy w dziedzinie fizyki oraz z tego, iż jako pierwszy zainteresował się magnetyzmem borowodorków lantanowców (praca licencjacka z 2013 roku).

Całą część literaturową, poza niezbyt udanym podrozdziałem II.1, oceniam bardzo wysoko. Autor podał liczne, bardzo dobrze udokumentowane informacje na temat syntezy, struktury i specyficznych właściwości odnośnych związków. Jest to swego rodzaju dość obszerne, ale treściwe opracowanie przeglądowe. Ponieważ przy tym autor wnikliwą dyskusję odniósł do swojej pracy, część literaturowa stanowi zarazem rozwinięcie i uzasadnienie zamierzeń i celów sformułowanych we wstępie rozprawy.

W części doświadczalnej (rozdział III) omówiono stosowane metody badawcze. Na początku autor podaje zasady postępowania z substancjami reaktywnymi, do których zalicza się większość związków borowodorkowych, reagujących gwałtownie z wodą i tlenem. Stąd konieczność pracy w atmosferze gazu obojętnego na każdym etapie badań. Wymagało to od doktoranta wysokich umiejętności eksperymentatorskich.

Synteza większości otrzymanych borowodorków była przeprowadzona na drodze mielenia wysokoenergetycznego w stanie stałym (synteza mechanochemiczna). Wybrane borowodorki lantanowców próbowano syntezować także w rozpuszczalnikach organicznych. Obydwie metody syntezy są opisane skrupulatnie; podane procedury mogą być pomocne dla innych badaczy zajmujących się podobną tematyką. Równie dokładnie opisano metody badania właściwości otrzymanych związków. Liczba i różnorodność zastosowanych metod są imponujące. Obejmują one metody spektroskopowe (FTIR, Ramana, NMR), dyfrakcję

promieniowania rentgenowskiego na materiałach proszkowych (PXR), metody analizy termicznej (TGA, DSC, EGA), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), mikroanalizę rentgenowską z dyspersją energii (EDX) oraz pomiary właściwości magnetycznych. Właściwości fizykochemiczne nowych układów określone powyższymi metodami doktorant wsparł obliczeniami kwantowomechanicznymi.

Przedstawiony opis stosowanych metod i procedur, jak również wnikliwa dyskusja uzyskanych wyników w dalszej części rozprawy dobitnie potwierdzają bardzo dobrą znajomość podstaw tych metod i ich umiejętne wykorzystywanie. Korzystanie z zaawansowanych urządzeń pomiarowych i technik obliczeniowych wymagało współpracy z wieloma ośrodkami badawczymi, również z zagranicy, o czym, jak już wcześniej wspomniałem, doktorant rzetelnie informuje. Nie ulega jednak wątpliwości, że korzystając z tej współpracy doktorant był osobą inspirującą i aktywną.

Główna, rozbudowana część rozprawy doktorskiej (rozdział IV, 115 stron) poświęcona jest omówieniu wyników własnych autora. Jak już wspomniano wcześniej, wyniki te w większości zostały opublikowane, co oczywiście ułatwia ocenę naukową rozprawy.

Pierwszy, najbardziej obszerny podrozdział IV.1 dotyczy borowodorków lantanowców. Opisano w nim syntezę mechanochemiczną prostych borowodorków lantanowców α -Ln(BH₄)₃ i β -Ln(BH₄)₃ metodą mechanochemiczną z LnCl₃ i LiBH₄ oraz, mniej efektywną, syntezę w rozpuszczalnikach. Syntezy mechanochemiczne doprowadziły do otrzymania dziewiętnastu, w tym dziewięciu nowych faz borowodorkowych. Tak więc obecnie, dzięki autorowi znane są niemal wszystkie proste borowodorki lantanowców (z wyjątkiem prometu). Strukturę odmian polimorficznych borowodorków określono metodą dyfrakcji rentgenowskiej PXR, zaś widma spektroskopowe FTIR i Ramana dostarczyły informacji o stopniu przereagowania i otoczeniu jonów Ln³⁺ w strukturze krystalicznej.

Interesujące okazały się wyniki badań rozkładu termicznego otrzymanych borowodorków lantanowców. Krzywe rozkładu wskazują, że proces ten jest złożony, ale jego charakter jest podobny dla różnych jonów Ln³⁺. Większość otrzymanych układów zawiera dostateczną ilość wodoru, który wydziela się już od 170-200 °C. Gdyby nie wysoka cena lantanowców, ich borowodorki mogłyby więc spełniać rolę jednorazowego źródła (magazynu) wodoru. Niestety, niemożliwa jest regeneracja rozłożonych borowodorków przez ich uwodornienie, a zatem nie mogą one spełniać roli akumulatora wodoru.

W wyniku rozkładu termicznego w temperaturze 650 °C uzyskuje się również fazy krystaliczne zawierające borki odpowiednich lantanowców LnB₄. Tworzenie się tych materiałów ceramicznych w stosunkowo niskiej temperaturze jest wprawdzie korzystną przesłanką, ale z uwagi na niedostateczną czystość stałych produktów rozkładu raczej nie może stanowić efektywnej metody wytwarzania borków.

Dodatkowo na podstawie pomiarów magnetometrycznych i obliczeń kwantowomechanicznych po raz pierwszy kompleksowo opisano własności magnetyczne borowodorków metali

Kolejny podrozdział IV.2 traktuje o borowodorku amonowo-magnezowym (NH₄)₃Mg(BH₄)₅, który jest najbogatszym w wodór borowodorkiem z dwoma różnymi kationami. Otrzymano go w syntezie mechanochemicznej pomiędzy MgCl₂, LiBH₄ i NH₄Cl w temperaturze poniżej 0 °C. Niestety niestabilność tego borowodorku w temperaturze pokojowej oraz zanieczyszczenie wodoru wydzielanego przy rozkładzie wykluczają

zastosowanie $(\text{NH}_4)_3\text{Mg}(\text{BH}_4)_5$ jako chemicznego magazynu wodoru. Natomiast obiecującym wynikiem jest uzyskanie podczas rozkładu $(\text{NH}_4)_3\text{Mg}(\text{BH}_4)_5$ już w temperaturze 220 °C azotku boru BN.

W ostatnim podrozdziale IV.3 opisano próby otrzymania nieznanych dotąd borowodorków metali przejściowych (Ti, V, Cr, Mn i Fe). Prosty borowodorek otrzymano jedynie dla manganu. W przypadku innych metali udało się otrzymać dziewięć pochodnych borowodorków zawierających w swym składzie również metale alkaliczne Rb i Cs. Układy te uwalniają czysty wodór już w temperaturze poniżej 100 °C, ale jest to proces egzotermiczny. Poważną wadą odnośnych borowodorków jest ich wysoka reaktywność z powietrzem. Ponadto podczas rozkładu nie tworzą się borki metali przejściowych. Tak więc układy borowodorkowe z metalami przejściowymi nie są atrakcyjne ani jako chemiczne magazyny wodoru ani jako prekursory materiałów ceramicznych.

Opracowanie zasadniczej części rozprawy pracy poświęconej wynikom własnym autora oceniam pod każdym względem wysoko. Przede wszystkim składa się na nią bardzo bogaty materiał doświadczalny, interesująco przedstawiony (schematy struktur krystalicznych, wykresy, tabele) i wnikliwie przedyskutowany. Bardzo pomocne dla czytelnika są zwięzłe wprowadzenia (zapowiedzi), zawierające motywacje i cel badań w odniesieniu do danej grupy badanych układów.

Końcowy rozdział V jest zbiorczym podsumowaniem pracy doktorskiej, porządkującym bardzo obszerny materiał przedstawiony w rozprawie. Dorobek pracy jest imponujący. Opisano sposoby syntezy, struktury i właściwości ponad pięćdziesięciu związków chemicznych, głównie borowodorków metali, z których dwadzieścia pięć jest nowych, scharakteryzowanych po raz pierwszy. Dokładnie zbadano przebieg i produkty rozkładu termicznego otrzymanych borowodorków pod kątem ich zastosowania jako magazyny wodoru oraz jako prekursory materiałów ceramicznych. Ponadto scharakteryzowano po raz pierwszy nieznanne dotąd właściwości magnetyczne borowodorków lantanowców. Na zakończenie autor kreśli perspektywy dalszych badań.

Ocena końcowa

Pan mgr Wojciech Wegner wykonał pracę doktorską na interesujący i bardzo aktualny temat dotyczący chemicznego magazynowania wodoru i wytwarzania materiałów ceramicznych. Zakres przeprowadzonych badań naukowych jest wszechstronny i interdyscyplinarny. Scharakteryzowane właściwości fizykochemiczne nowych układów borowodorkowych za pomocą nowoczesnych technik pomiarowych zostały wsparte obliczeniami kwantowomechanicznymi. Praca doktorska jest przykładem rzetelnej i owocnej pracy badawczej, zaś rozprawa doktorska przykładem opracowania o wysokim poziomie naukowym, potwierdzającym szeroką wiedzę teoretyczną kandydata w dziedzinie chemii i fizyki.

Ambitne cele pracy zostały osiągnięte, a uzyskane wyniki doświadczalne wraz z ich wnikliwą dyskusją stanowią znaczący i zarazem nowatorski wkład do wiedzy na temat układów borowodorkowych metali. Uwzględniając ponadto, iż wyniki pracy doktorskiej ukazały się w pięciu publikacjach w znaczących czasopismach naukowych można stwierdzić, że doktorant jest w pełni przygotowany do samodzielnej pracy naukowej.

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 Wojciecha Wegnera do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Jednocześnie zwracam się z wnioskiem do Rady Dyscypliny Naukowej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Prof. dr hab. Tadeusz Zakroczyński



Laboratorium Analizy Powierzchni

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

prof. dr hab. Tadeusz Zakroczymski

Tel. +(48 22) 343 32 34

Fax +(48 22) 343 33 33

E-mail: tzakroczymski@ichf.edu.pl

Warszawa, dnia 29.08.2020 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej

mgra Wojciecha Wegnera

„Nowe wielofunkcyjne materiały oparte na związkach boru i magnezu, lantanowców lub wybranych metali przejściowych: synteza i charakterystyka fizykochemiczna”

1. Praca doktorska ma charakter interdyscyplinarny (chemia, fizyka) i dotyczy interesującej poznawczo i bardzo aktualnej tematyki związanej z poszukiwaniem efektywnych sposobów chemicznego magazynowania wodoru i zarazem możliwości otrzymywania materiałów ceramicznych o specyficznych właściwościach.
2. Na szczególne podkreślenie zasługuje rozmach z jakim zostały zaplanowane i wykonane prace badawcze. Przeprowadzono syntezę i opisano struktury i właściwości fizykochemiczne ponad pięćdziesięciu układów borowodorków metali, w tym dwadzieścia pięć scharakteryzowano po raz pierwszy.
3. Zbadano przebieg i produkty rozkładu termicznego otrzymanych borowodorków pod kątem ich zastosowania jako magazyny wodoru oraz jako prekursory materiałów ceramicznych. Ponadto scharakteryzowano po raz pierwszy nieznane dotąd właściwości magnetyczne borowodorków lantanowców.
4. Osiągnięcia pracy doktorskiej stanowią istotny wkład do wiedzy na temat układów borowodorkowych metali.
5. Oprócz szerokiej wiedzy w dziedzinie chemii i fizyki, doktorant wykazał się znajomością szeregu nowoczesnych urządzeń pomiarowych i umiejętnie je wykorzystał. Potwierdził także umiejętność przeprowadzenia i wykorzystania obliczeń kwantowomechanicznych.
6. Rozprawa doktorska stanowi opracowanie na wysokim poziomie naukowym. Uzupełnia ją pięć publikacji w czasopismach z listy filadelfijskiej; w czterech z nich doktorant jest pierwszym współautorem. Jest również współautorem innych 11 publikacji.
7. Praca doktorska, jej rozprawa oraz dotychczasowy, znaczący dorobek publikacyjny dobitnie wskazują na samodzielność naukową doktoranta.

Prof. dr hab. Tadeusz Zakroczymski