

Prof. dr hab. Czesław Kapusta
Katedra Fizyki Ciała Stałego
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

15.07.2021.

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr inż. Sebastiana Pacanowskiego
zatytułowanej
„Synteza, wodorowanie i właściwości cienkich warstw metalicznych
na bazie magnezu”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska, której autorem jest mgr inż. Sebastian Pacanowski została zrealizowana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, pod opieką dr hab. Lesława Smardza. Jej przedmiotem są badania cienkowarstwowych układów na bazie magnezu w aspekcie absorpcji wodoru. Metal ten i jego wodorek są materiałami intensywnie badanymi pod tym kątem, z uwagi na dużą pojemność jako potencjalnego akumulatora wodoru. Wymagają jednak one znacznego ulepszenia, jako że w warunkach wymaganych do zastosowania technologicznego proces absorpcji wodoru jest zbyt wolny. Celem prac przedstawionych w rozprawie było uzyskanie materiałów wykazujących lepszą kinetykę tego procesu. Wytworzone i zbadane zostały cienkie warstwy magnezu pokryte palladem, z nanowarstwą niklu, węgla, lub glinu pomiędzy nimi oraz układy cienkowarstwowe pallad – związek międzymetaliczny Mg_2Ni .

Rozprawa składa się z pięciu części, poprzedzonych streszczeniami w języku polskim i angielskim, a zakończona jest spisem literatury liczącym dziewięćdziesiąt sześć pozycji, spisem rysunków i spisem tabel. Całość mieści się na stu jedenastu stronach druku, jest zilustrowana siedemdziesięcioma pięcioma rysunkami i wykresami, a dane liczbowe są zestawione w siedmiu tabelach.

Wstęp przedstawia zwięźle aspekty odwracalnej absorpcji wodoru, główne zastosowania tego procesu i ograniczenia dotyczące zastosowania w nim magnezu.

Zawiera także sformułowanie celu i motywacji do przeprowadzenia prac, które mają dotyczyć „cienkich warstw wielokrotnych i stopowych na bazie Mg, charakteryzujących się zadowalającą kinetyką absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu poniżej 1 bara” ze szczególnym naciskiem na określenie efektów spowodowanych wprowadzeniem do struktury ultracienkiej warstwy pomocniczej Ni, C, Al.

W części drugiej zamieszczony jest przegląd literaturowy dotyczący wodoru jako nośnika energii odnawialnej, sposobów jego magazynowania, metod detekcji, a także wodorku magnezu, cienkich warstw i wielowarstw magnezowych oraz układów Mg/Pd, Mg/Al/Pd, Mg/Ti/Pd i Mg₂Ni, dla większości z których ich właściwości proces wodorowania były badane w pracy. Część trzecia zawiera opis metod eksperymentalnych wykorzystywanych w pracy do preparatyki i badań materiałów, którymi były: rozpylanie magnetronowe, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia sił atomowych oraz pomiary transmitancji optycznej i oporu elektrycznego, służące do określenia kinetyki absorpcji wodoru.

Część czwarta przedstawia opis prac nad konstruowaniem aparatury wykorzystanej przez Autora do realizacji rozprawy oraz wyniki przeprowadzonych przez niego badań i dyskusję ich wyników. Jest to aparatura do absorpcji/desorpcji wodoru prowadzonej z fazy gazowej oraz metodą elektrochemiczną. Badania dotyczyły morfologii powierzchni, struktury krystalicznej i właściwości elektronowych oraz kinetyki absorpcji wodoru w badanych materiałach. Część piąta zawiera wnioski wyciągnięte na podstawie przeprowadzonych badań i analizy ich wyników.

W rozprawie przedstawione są kompleksowe prace wykonane przez Autora, obejmujące skonstruowanie aparatury, przygotowanie próbek układów cienkowarstwowych, przeprowadzenie procesu ich wodorowania oraz dokonanie ich wielostronnej charakteryzacji odnośnie struktury krystalicznej, mikrostruktury, morfologii powierzchni, a także struktury elektronowej poszczególnych pierwiastków

składowych i jej zmian spowodowanych wodorowaniem, którego przebieg monitorował jednocześnie pomiarami transmitancji optycznej i oporu elektrycznego.

Badania właściwości elektronowych zostały przeprowadzone przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów. Stanowią one główną część wyników przedstawionych w pracy, umożliwiając przeprowadzenie dogłębnej analizy struktury elektronowej poszczególnych pierwiastków składowych badanych materiałów. Umożliwiły one także określenie różnic i zmian związanych z wprowadzeniem dodatkowej warstwy (Ni, C, Al) i spowodowanych tym lokalnych zmian struktury i składu oraz zbadanie i zinterpretowanie zmian spowodowanych wodorowaniem.

Autor przebadął widma wzbudzone promieniowaniem $Mg:K_{\alpha}$ i $Al:K_{\alpha}$ odpowiadające poziomom rdzeniowym o energii wiązania do ok. 1000 eV, a także, dla wybranych materiałów, zbadął widma odpowiadające pasmu walencyjnemu. W oparciu o te ostatnie stwierdził rozbieżność pomiędzy zaobserwowanymi wynikami, a modelem Miedemy-Griessena, według którego materiały z szerszym pasmem walencyjnym powinny łatwiej absorbować wodór. W tym przypadku układ Mg_2Ni absorbował wodór najłatwiej ze wszystkich badanych układów stopowych Mg-Ni (Mg_2Ni , $MgNi$, $MgNi_2$), już przy temperaturze pokojowej, mimo, że wykazuje on największe pasmo walencyjne.

Wyniki uzyskane przez Autora i przedstawione w pracy, dotyczące zastosowania ultracienkiej warstwy pomocniczej Ni, C, Al w dwuwarstwowym układzie Mg z pokryciem Pd i przebadania jej wpływu na wodorowanie, stanowią wartościową nowość w odniesieniu do dotychczasowego stanu wiedzy w tym zakresie. Warte uwagi z punktu widzenia technologicznej optymalizacji takich materiałów pod kątem zastosowań są także szczegółowe wyniki dotyczące grubości warstw mieszanych na międzywierzchni Pd-Mg oraz optymalizacji składu układów dla uzyskania największej efektywności ich wodorowania.

Rozprawa jest napisana przejrzysto, z wyczerpującymi odniesieniami do literatury, w tym do publikacji Autora w International Journal of Hydrogen Energy z tego roku. Nieco dziwnym jest jednak to, że nie odwołuje się on do żadnej innej

z pozostałych kilkunastu publikacji, których jest współautorem, mimo, że kilka z nich dotyczy tematyki bardzo bliskiej tej przedstawionej w rozprawie. Z innych zauważonych błędów wymienię następujące: dyfraktogramy nazywane są niepoprawnie widmami dyfrakcyjnymi, na str. 12, tab. 2.1 zamiast AlH_4 i BH_4 powinno raczej być AlH_3 i BH_3 , na str. 85 l. 7 zamiast „związek międzymetaliczny” powinno raczej być „roztwór stały wodoru”. Niejasno i nieprecyzyjnie jest przedstawione przesunięcie chemiczne, str. 43. Kilkunastu błędów typograficznych, tzw. „literówek” i kilku brakujących wyrazów pozwolę sobie nie wymieniać.

Poważniejszy błąd dotyczy obliczeń rozmiaru krystalitów (Autor nazywa je niezbyt poprawnie ziarnami) ze wzoru Scherrerera, str. 48. Szerokość linii dyfrakcyjnej powinna być tutaj podana w radianach, a nie w stopniach kątowych, więc uzyskane w ten sposób wyniki dotyczące rozmiarów krystalitów mogą nie być poprawne. Oznaczenie rozmiaru ziaren jako d_{hkl} jest mylące, jako że zwykle oznaczamy w ten sposób odległości międzypłaszczyznowe. Zależność od hkl może występować dla szerokości linii dyfrakcyjnych w zdefektowanych materiałach, gdzie wtedy do wyznaczenia rozmiaru krystalitów powinna być zastosowana analiza Williamsona-Halla.

Wymienione powyżej niedociągnięcia nie wpływają istotnie na ocenę rozprawy, która prezentuje wysoki poziom merytoryczny. Przedstawione w niej wyniki stanowią ważny krok w badaniach nad pochłanianiem wodoru w układach cienkowarstwowych na bazie magnezu i możliwościami poprawy jego efektywności, a w szczególności nad zrozumieniem tego procesu w oparciu o kompleksowe badania włączające pomiary struktury elektronowej. Podsumowując stwierdzam, że spełnia ona ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autora, mgr inż. Sebastiana Pacanowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

