

dr hab. inż. Mariola Saternus, prof. PŚ
Katedra Metalurgii i Recyklingu
Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska
ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

Katowice, dnia 11.05.2021

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Miłosza Wojciecha ZABROCKIEGO

pt. „Thermodynamic properties of Ga-In-Li and Ga-Ge-Li liquid alloys”

(wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej
im. A. Krupkowskiego PAN w Krakowie – uchwała z 18.03.2021)

Recenzowana praca związana jest z zagadnieniem badania właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych z układu Ga-In-Li oraz Ga-Ge-Li. Obecnie obserwuje się stale rosnące zapotrzebowanie na zintegrowanie energii odnawialnej z siecią, a co za tym idzie niezbędne jest opracowanie stosunkowo tanich technologii magazynowania energii. Jednym ze skutecznych rozwiązań tego problemu może być zastosowanie ogniw wtórnych, w których niewątpliwie rodzaj i stan elektrody mają wpływ na wydajność i proces produkcji ogniwa, a tym samym na jego cenę. Ciekawym, a jednocześnie niedrogim rozwiązaniem są ogniwa z elektrodami z ciekłego metalu, np. stopów z układu Ga-In-Li oraz Ga-Ge-Li. Ponieważ, jak wykazał Autor, brak literaturowych danych termodynamicznych tych układów, dlatego też by móc je zastosować Autor podjął się wyznaczenia tych danych za pomocą metody kalorymetrycznej i pomiaru sił elektromotorycznych. Na tej podstawie stwierdzono, że wybór tematu jest trafny i uzasadniony.

Rozprawa doktorska składa się z 10 rozdziałów. Trzy pierwsze rozdziały zawierają część literaturową. Rozdział 1 Introduction wprowadza czytelnika w tematykę przybliżając ogniwa z elektrodami z ciekłego metalu oraz możliwości zastosowania stopów z układu Ga-In-Li oraz Ga-Ge-Li. W rozdziale 2 przybliżono metody stosowane do pomiaru właściwości termodynamicznych. Metody te krótko opisano, jednakże dobrze byłoby także w tym rozdziale zamieścić analizę wad i zalet wymienionych metod. Rozdział 3 to literaturowy przegląd badań prowadzonych dla dwu- i trójskładnikowych stopów z układów: Ga-In, In-Li, Ga-Li, Ge-Li, Ga-Ge, Ga-In-Li, Ga-Ge-Li. Recenzowana praca zawiera 79 pozycji literaturowych (rozdział 10), z czego jeden artykuł Doktoranta (Journal of Molecular Liquids, 100 pkt MNiSW). W części teoretycznej pracy pojawiają się 65 pozycje literaturowe.

Większość z nich dotyczy wyników badań prowadzonych na przestrzeni ostatnich 60-ciu lat dla wspomnianych układów dwu- i trójskładnikowych. Zatem dobór i analizę źródeł można uznać za wystarczająco obszerny, a zakres tematyczny za właściwy dla realizacji recenzowanej pracy doktorskiej.

Część badawczą pracy Autor rozpoczął formułując cel pracy poprzez określenie właściwości termodynamicznych ciekłych roztworów trójskładnikowych za pomocą metody kalorymetrycznej i pomiaru sił elektromotorycznych. Cel pracy został osiągnięty w wyniku przeprowadzonych badań, których wyniki zostały opisane w kolejnych rozdziałach dysertacji. W rozdziale 5 Doktorant przedstawił materiały i metodykę badawczą dotyczącą pomiarów kalorymetrycznych zmian entalpii mieszania ciekłych stopów oraz pomiarów aktywności litu w roztworach Ga-In-Li i Ga-Ge-Li za pomocą sił elektromotorycznych ogniw stężeniowych. Brakuje tu jednakże pewnego podsumowania, którym mógłby być plan/diagram badawczy. W rozdziale 6 przedstawiono krótko dostępne modele pozwalające na określenie właściwości termodynamicznych badanych układów. Rozdział ten jednakże bardziej pasowałby do przeglądu literaturowego, niż do części eksperymentalnej. W rozdziale 7 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań siły elektromotorycznej oraz zmiany entalpii mieszania, w postaci tabelarycznej i graficznej. Przeprowadzona przez Autora dyskusja wyników zawarta w rozdziale 8 zajęła aż 38 stron (na 92 strony pracy). Autor wnikliwie ustosunkował się do otrzymanych wyników badań opracowując metodą Muggianu trójskładnikowe parametry oddziaływania oraz przeprowadzając analizę korelacji danych doświadczalnych i obliczonych na podstawie modeli Muggianu i Toopa. Dla obu studiowanych układów trójskładnikowych w rozdziale 9 zostały osobno wyciągnięte wnioski na podstawie przeprowadzonych badań i dyskusji ich wyników.

Oryginalnym osiągnięciem pracy jest przeprowadzenie badań eksperymentalnych w celu wyznaczenia własności termodynamicznych trójskładnikowych układów Ga-In-Li oraz Ga-Ge-Li, które dotąd nie były badane. Pozwoliło to na poszerzenie bazy danych termodynamicznych dla wspomnianych wyżej układów, co jednocześnie jest aspektem aplikacyjnym pracy, gdyż wiedza o własnościach termodynamicznych może przełożyć się na ich zastosowanie jako materiałów elektrodowych w ogniach wtórnych z ciekłym metalem lub stopem. Ponadto Doktorant pokusił się także o ponowne zbadanie układu Ga-Li z uwagi na zbyt duże rozbieżności w danych termodynamicznych tego układu przedstawionych w literaturze oraz w trakcie badań.

W trakcie czytania pracy znalazłam kilka błędnych lub niejednoznacznych sformułowań, ponadto nasunęło mi się także kilka pytań o charakterze merytorycznym:

- w spisie treści nie uwzględniono podpunktów 2.2.1.1; 2.2.1.2; 2.2.1.3; 2.2.1.4; 2.2.1.5; 2.2.1.6; 2.2.2.1; 2.2.3.1; 2.2.3.2; 5.2.1.1; 5.2.1.2; 5.2.1.3; 5.2.2.1; 5.2.2.2 – podrozdziały 2.2.1.1; 2.2.1.2; 2.2.1.3; 2.2.1.4; 2.2.1.5; 2.2.1.6; 2.2.2.1; 2.2.3.1; 2.2.3.2 można by zlikwidować i opis tych metod podać tabelarycznie, dodatkowo uzupełniając o dane dotyczące zalet i wad tych metod,
- w pracy podano spis symboli – str. 8, jednakże wiele z symboli, które pojawiają się w pracy nie zostało zawartych w spisie symboli, np. a_i – wzór (2), n_1 , n_2 – wzór (4), τ , α – wzór (5), N , M , m , $f(T)$ – wzory (27-29); czasem symbole te są podane raz małą, raz wielką literą, np. X_i – mole fraction of component i - str. 8 oraz x_i – str. 12 wers 4 od góry; ponadto czasem ten sam symbol oznacza dwie różne wielkości, np. w spisie str. 8 F – Faraday`s constant, str. 6 wzór (6) i (7) F – force; w spisie str. 8 A – coefficient, giving the position of the intersection with the $R(t)$ axis, wzór (5) A – area of the aperture in the diaphragm,
- str. 15 rozdział 2.3 Calorimetric methods, w pierwszej linijce tego rozdziału podano calorimetric measurements, calorimetric tests – należy stosować jednolitą nomenklaturę,
- str. 16 rozdział 3.1 wers 1 w tym rozdziale – wkradła się nieścisłość: w zdaniu pierwszym „... developed by Boisbaudran [4]”, jednakże pozycja literaturowa [4] to P. Fima, A. Dębski, W. Gąsior,
- str. 17 wers 3 od góry: „... Schneider and Himmler [28] ...” – ta pozycja literaturowa pojawiła się już w pracy jako [17]; podobnie w przypadku wersu 11: „...Bushmanov and Yatsenko [32] ...” – ta pozycja pojawiała się wcześniej jako pozycja [26],
- str. 17 wers 11 od dołu : „... by Dębski et al. [38] and Terlicka et al. [39] [16] at three different ...” pozycja [16] to G. Grube, nie Terlicka et al.,
- rys. 2 str. 21 – przedstawiono dwa schematy, zatem powinno się podać opis do obu: a) ..., b),
- rys. 4 – nie ma odnośnika w tekście, wszelkie rysunki muszą być podane/opisane w tekście,
- str. 25 wers 3: zdanie „... one of the metals of the alloy being tested was used to calibrate the calorimeter – czy można doprecyzować, co to za metal,
- w pracy pojawiają się także pewne błędy stylistyczne czy literówki, np. str. 16 wers 9 od góry [6] [7], powinno być [6] and [7]; str. 18 wers 14 od dołu: And The ...; str. 53

wers 3 od dołu form – powinno być from; str. 68 wers 8 od góry dwa razy were determined,

- rys. 5, 6 i 7 nie mają odniesienia w tekście, brak informacji o tych rysunkach w tekście, podobnie rys. 8, czym oprócz bardziej dokładnego opisu różni się rys. 8 od rys. 5?
- str. 29 rozdział 7.1 str. 29 Autor pisze: „.... measurements were conducted at two temperatures using ...” – niestety w rozdziale dotyczącym metodyki badawczej, a także tutaj nie podano tych temperatur, znajdują się one dopiero w opisie Tabeli 2 i 3, należałoby podać parametry prowadzenia badań i na jakiej podstawie je wybrano, w rozdziale 7.2 str. 30 Autor podaje: „All experiments were conducted at elevated temperature” – co Autor miał na myśli; w rozdziale 7.2.1 str. 30 podano, że badania prowadzono w temperaturze 1005K, 1026K oraz 1031K dla pięciu serii – należałoby doprecyzować dla jakich serii prowadzono badania, w jakich temperaturach; proszę przedstawić schemat/plan badań w postaci np. diagramu z parametrami procesowymi, z jednej strony pozwoliłoby to na większą przejrzystość pracy, obecnie wszystkie parametry należy odczytywać z Tabel i domyślać się pewnych danych, z drugiej strony pokazałoby szeroki wachlarz przeprowadzonych badań,
- str. 30 w tekście pojawia się „...presented in Fig. 12”, rys. 12 przedstawia wyniki entalpii, zatem powinno być raczej: „... na rys. 9”, ponadto rys. 9 podaje skład stopów poddanych badaniom, dobrze byłoby opisać serie zaznaczone na rysunku tak, jak później w Tabelach 4-8 czyli Seria 1, Seria 2, Seria 3, Seria 4, Seria 5,
- str. 37 rozdział 7.2.2 – brak odnośnika do Tabel 9-11, jednozdaniowy opis wprowadzający do tego rozdziału jest niewystarczający, zbyt lakoniczny, w tekście powinny się znaleźć informacje dotyczące zakresu temperatur (wcześniej brak takich danych w metodologii, podano tylko różne stosunki x_{In}/x_{Ga} i x_{Ga}/x_{Ge}),
- str. 40 rozdział 7.3.1 – zdanie pierwsze i zdanie czwarte są tożsame, ponadto w zdaniu pierwszym Autor podaje temperaturę badań większą niż 1000K, a w zdaniu trzecim, że badania prowadzono w temperaturze 1080K; po co zatem to pierwsze zdanie, wszystkie te cztery zdania powinny zostać zmienione/doprecyzowane, ponadto w zdaniu czwartym Autor napisał, że skład badanych stopów przedstawiono na rys. 34, powinno być na rys. 10, podobnie pomyłono tabele w zdaniu piątym (wers 1 od dołu): podano Tabele 17-20, zaś powinny być w Tabelach 12-15,

- str. 45 rozdział 7.3.2 opis do wyników badań bardzo lakoniczny, brak nawet informacji o Tabelach 16-19 zamieszczonych pod tekstem, wszystkie Tabele i rysunki zamieszczone w pracy powinny mieć odnośniki w tekście i chociażby minimalny opis,
- str. 46 równanie (26), str. 47 równania (27) i (30) to są te same równania, część równań na stronie 47 nie ma numeracji, str. 47 wers 10 i 12 od dołu pojawia się powołanie na równania (29-31), wydaje się jednak, że numeracja ta nie jest poprawna,
- str. 48 – wers 2 i 3 od góry pojawia się powołanie na równania (28-34), a później (32-34) oraz na str. 50 wers 1 od góry (29-34), przy czym reakcje (33) i (34) pojawiają się dopiero na str. 50 w zupełnie innym rozdziale (8.2.1) i raczej Autorowi nie o te równania chodziło, dwa równania zaś na stronie 48 (wers 6 i 7) od góry nie mają numeracji, Autorowi chodziło zapewne o te dwa nienumerowane równania,
- rys. 11, 12 i 13 nie mają odniesienia w tekście, Autor napisał tylko „... results are shown in the following figures”,
- str. 51 – Autor powołuje się na rys. 13 i 14 (wers 5 od dołu), czy nie powinno być 14 i 15, oraz na rys. 14-17 (wers 1 od dołu), czy nie powinno być rys. 16-20,
- rys. 16 – trzy rysunki powinny być opisane jako a, b, c; w opisie jest tylko odniesienie do a), brakuje b) i c),
- str. 55 wers 10 i 12 od góry – Autor powołuje się na rys. 18 i 19, a potem 20 i 21, czy jest to poprawny zapis, rys. 21 przedstawia: „ Isolines of the partial excess free energy of mixing ...”,
- rys. 23 – co oznacza wartość -21.5 na tym rysunku?
- Tabela 26 – Autor w opisie Tabeli powołuje się na równanie (4), raczej nie o to równanie chodzi,
- str. 72 – wers 7 i 8 od góry, Autor powołuje się na rysunki 38-41, czy nie chodziło o rysunki 39-42,
- rys. 43-57 nie mają odniesienia w tekście,
- str. 88 – dla niektórych pozycji literaturowych brak nr woluminu np. [3], [4], [57]; brak miejsca wydania np. [2], brak tytułu artykułu np. [32], [34], [56], [57], pewna niekonsekwencja w zapisie pozycji literaturowych.

Autor popełnił w pracy wiele błędów edycyjnych (pomyłona numeracja Tabel, rysunków, wzorów, brak odnośników do Tabel, kilka błędów literowych oraz stylistycznych), co sprawia, że czytanie pracy jest czasem utrudnione, należy jednakże podkreślić, że nie wpływa to na ocenę merytoryczną pracy. Generalnie praca stanowi cenny i obszerny materiał

badawczy. Przedstawiona praca doktorska jest oryginalnym osiągnięciem naukowym Pana mgr inż. Miłosza Wojciecha Zabrockiego. Ponadto wyniki przeprowadzonych badań wskazują bez wątpienia, że Autor wykazał się dobrą umiejętnością w prowadzeniu badań eksperymentalnych prezentując jednocześnie dobrą znajomość zagadnień związanych z właściwościami termodynamicznymi układów ciekłych stopów. Należy także podkreślić możliwości aplikacyjne otrzymanych wyników badań.

Reasumując uważam, że przedstawiona praca doktorska Pana mgr inż. Miłosza Wojciecha Zabrockiego pt. „Thermodynamic properties of Ga-In-Li and Ga-Ge-Li liquid alloys” spełnia warunki stawiane przez Ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach w zakresie sztuki (Dz.U. 2003 nr 65 poz. 595) i wnoszę o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.

Sate