

***Dr hab. inż. Marek Warzecha, prof. PCz
Katedra Metalurgii i Technologii Metali
Politechnika Częstochowska***

ul. Armii Krajowej 19

42-201 Częstochowa

tel.: 34 3250673; fax: 34 3250797

e-mail: marek.warzecha@pcz.pl

Częstochowa, 18.05.2021

R e c e n z j a

rozprawy doktorskiej mgr Miłosza Wojciecha Zabrockiego, pt:

„Thermodynamic properties of Ga-In-Li

and Ga-Ge-Li liquid alloys”.

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, zawarte w piśmie nr IMIM/DP/89/2020 z dn. 18.03.2021 r.

Tematyka recenzowanej pracy związana jest z badaniami prowadzonymi w zakresie poszukiwania materiałów elektrodowych do akumulatorów. Jest to temat współcześnie bardzo szeroko badany, a bardziej zaawansowane wyniki badań prowadzonych w ośrodkach na całym świecie, są wdrażane w warunkach przemysłowych, często jeszcze w fazie badawczo-rozwojowej. Wynika to z intensywnego rozwoju ludzkości, i związanego z nim równie intensywnym wzrostem zapotrzebowania na energię elektryczną, metodami jej przesyłania oraz gromadzenia. Przykładem może być szybki rozwój, obserwowany w ostatnich dwóch latach również w Polsce, paneli fotowoltaicznych. Są one w stanie dostarczyć spore ilości energii elektrycznej, jej nadmiar można przesyłać istniejącymi sieciami energetycznymi, jednak problemem wciąż jest jej magazynowanie.

Nadwyżki energii powinny być magazynowane, aby mogły być później wykorzystane przez konsumentów. Np. w Stanach Zjednoczonych próbuje się do tego wykorzystywać akumulatory, w które wyposażone są samochody elektryczne. Jest to jednak uciążliwe i nie zawsze możliwe do przeprowadzenia, gdyż - w wielu przypadkach - w godzinach o największej produktywności instalacji, auto znajduje się poza gospodarstwem domowym.

Dlatego akumulatory, pełniące funkcję magazynów energii (power banków) będą, a właściwie już się stają, ważnym elementem tzw. inteligentnej infrastruktury energoelektrycznej. Jako przykład mogą służyć magazyny energii od firmy Tauron, umożliwiające przechowywanie energii wyprodukowanej przez instalację fotowoltaiczną, oparte na tanich i wydajnych bateriach litowo-jonowych.

Zatem, choć na rynku dostępnych jest wiele rodzajów akumulatorów, to zwiększające się wciąż zapotrzebowanie na tańsze, mniejsze gabarytowo, lżejsze czy – a może przede wszystkim – bardziej pojemne akumulatory, jest przyczyną prowadzenia dalszych badań nad opracowywaniem nowych i udoskonalaniem istniejących systemów gromadzenia energii elektrycznej, dlatego przeprowadzone przez Doktoranta badania są bardzo istotne.

Badania nad elektrodami do akumulatorów wymagają pozyskania wiedzy o właściwościach termodynamicznych, równowagach fazowych czy przemianach fazowych stopów. Często korzysta się z dostępnych baz termodynamicznych, jednak wciąż są tutaj spore braki, które należy uzupełniać poprzez prowadzenie własnych badań eksperymentalnych. Efekty prowadzonych w tym zakresie prac, służą nie tylko realizującym badania, ale również innym naukowcom na całym świecie. Takiego zadania podjął się Doktorant, prowadząc badania w celu określenia właściwości termodynamicznych układów Ga-In-Li i Ga-Ge-Li. Ciekłe stopy z tych układów trójskładnikowych, zaproponowano jako potencjalne materiały elektrodowe do akumulatorów z ciekłym metalem lub stopem. Prezentowane w pracy badania należy zakwalifikować do badań podstawowych, mają one jednak potencjalne zastosowanie przemysłowe. Temat rozprawy, jej zakres oraz zastosowane metody badawcze pozwalają zakwalifikować ją do dyscypliny inżynieria materiałowa.

Praca podzielona jest na dziesięć rozdziałów, w tym wstęp i bibliografia. Trzy pierwsze rozdziały można zaliczyć do klasycznej części teoretycznej, która zawiera wstęp, opis metod badawczych i przegląd literatury. Wstęp krótko i treściwie wprowadza czytelnika w tematykę pracy i zawiera najistotniejsze informacje. Następnie Doktorant przedstawił stosowany do prowadzenia badań (pomiaru właściwości termodynamicznych stopów) opis technik eksperymentalnych pomiaru sił elektromotorycznych, prężności pary nasyconej i kalymetrii. Choć wymieniono główne techniki badawcze, szkoda że zrobiono to w tak lapidarny sposób. Tę część pracy Autor zakończył przeglądem literatury. Przegląd literatury w opracowaniu takim jak praca doktorska, moim zdaniem, mógłby być bardziej dogłębny i powinien zawierać elementy pewnych spostrzeżeń, podsumowań czy konkluzji. W przedstawionej formie jest bardzo powierzchowny, zawiera „suche” fakty, które jakby służyły jedynie temu aby zacytować prace innych badaczy. Kolejna uwaga dotyczy faktu, iż

z 61 cytowanych w przeglądzie literatury prac, tylko niecałe 20% stanowią prace z ostatnich 10 lat. W pełni rozumiem i popieram wybór Autora trójskładnikowych układów Ga-In-Li i Ga-Ge-Li, ze względu na ich niski poziom przebadania, a w konsekwencji, brak lub – będąc precyzyjnym - bardzo małą ilość ogólnodostępnych danych literaturowych na temat ich właściwości termodynamicznych. Można się również zgodzić z Autorem, iż są to jedne z pierwszych tego typu badań, natomiast to nie usprawiedliwia potraktowania tej, ważnej przecież, części pracy jako możliwość wprowadzenia cytowań, a nie jako miejsce na rzetelną analizę problemu, wskazanie mocnych i – przede wszystkim – słabych stron i braków wiedzy, które ta praca ma wypełnić.

W kolejnych rozdziałach, które można przypisać do części badawczej, zawarto cel pracy, opisano materiały oraz techniki badawcze a następnie przeprowadzone badania, wraz z dyskusją i wnioskami. Całość zakończona jest przeglądem literatury. Pierwsze co nasuwa się Recenzentowi po przeczytaniu rozdziału 4 pt. Cel pracy, to to, że co prawda Autor przedstawia cel pracy nie został on jednak jasno i czytelnie wyartykułowany. Można się natomiast domyślać, że chodzi o określenie właściwości termodynamicznych analizowanych układów trójskładnikowych. Następnie Doktorant podaje w jaki sposób osiągnięto cel (znów w domyśle chodzi chyba o cele cząstkowe). Do osiągnięcia założonych celów, Doktorant przeprowadził:

- pomiary kalorymetryczne zmiany entalpii mieszania ciekłych stopów Ga-In-Li i Ga-Ge-Li,
 - pomiary aktywności litu w roztworach ciekłych Ga-In-Li i Ga-Ge-Li za pomocą pomiarów sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych,
 - opracował trójskładnikowe parametry interakcji metodą Muggianu na podstawie przeprowadzonych pomiarów,
 - analizę korelacji danych eksperymentalnych i przewidywanych przez modele Toopa i Muggianu,
- co zawarto w treści dysertacji.

Badania układów dwuskładnikowych, wchodzących w skład stopów Ga-Ge-Li i Ga-In-Li przedstawiono w przeglądzie literaturowym, natomiast w pracy zawarto badania dla układu Ga-Li (dodatkowe badania weryfikujące w stosunku do danych literaturowych) i dla analizowanych układów trójskładnikowych. Badania termodynamiczne układów Ga-In-Li i Ga-Ge-Li oparto na badaniach kalorymetrycznych ciepła mieszania się roztworów cieczy oraz pomiarze sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych. Celem przeprowadzonych badań eksperymentalnych było określenie zmiany częściowej energii swobodnej litu, badania

umożliwiły wyznaczenie równań opisujących zależność molową nadmiaru energii swobodnej w funkcji temperatury i stężeń składnika.

Stopy wytworzono z materiałów o wysokiej czystości. Lit, ind, german i gal były zabezpieczone przed kontaktem ze składnikami powietrza. Właściwości termodynamiczne badanych stopów określono za pomocą dwóch metod pomiarowych, takich jak kalorymetria i pole elektromagnetyczne. Do określenia zmiany entalpii mieszania roztworów ciekłych zastosowano metodę kalorymetrii kropelkowej. Do pomiarów pola elektromagnetycznego zastosowano ogniwa elektrochemiczne.

Stopy badawcze przygotowano z wykorzystaniem techniki osadzania elektrolitycznego. Pomiar entalpii mieszania wykonano kalorymetrem Seteram MHTC 96 Line Evo, w tyglu wolframowym, w atmosferze ochronnej argonu o wysokiej czystości. Do rejestracji wykorzystano oprogramowanie CALISTO. Do obliczenia trójskładnikowych parametrów interakcji badanych roztworów wykorzystano dane elektromagnetyczne i kalorymetryczne skorelowane z właściwościami termodynamicznymi stopów dwuskładnikowych.

Przeprowadzono również modelowanie właściwości termodynamicznych badanych stopów, stosując metodę symetryczną (Muggianu) oraz asymetryczną (Toopa) i porównano ich wyniki z wartościami funkcji termodynamicznych zmierzonymi eksperymentalnie.

Reasumując, część badawcza pracy zawiera ciekawy naukowo materiał badawczy, jednak nie zostało to wykorzystane przez Doktoranta, który powinien był przeprowadzić dogłębną analizę wyników. Choć badania mają charakter unikalny i poszerzają dotychczasową wiedzę w zakresie analizowanych stopów, a wnioski są adekwatne do otrzymanych wyników, przedstawiona przez Doktoranta analiza jest zbyt powierzchowna. Z 56 stron, na kartach których zawarto wyniki badań, 19 zawiera tylko same rysunki a 17 wypełnionych jest tabelami. Przy takim układzie, praca przypomina bardziej raport z pracy badawczej niż pracę doktorską.

Szatę graficzną pracy należy ocenić bardzo wysoko. Pracę czyta się dobrze, jest w całym zakresie przejrzysta i czytelna. Zawiera standardowe elementy składowe prac doktorskich, takie jak: spis treści, wstęp, przegląd literatury, wskazanie celu pracy, opis przeprowadzonych badań, ich analizę i wnioski oraz literaturę. Praca napisana jest w języku angielskim i dodatkowo zawiera streszczenie w języku polskim. Od strony technicznej, wszystkie tabele i rysunki są wykonane i zamieszczone w tekście poprawnie (choć i tu dostrzeżono drobne błędy w odnośnikach do rysunków), wszystkie rysunki charakteryzuje wysoka jakość a znajdujące się na nich wszelkie opisy są czytelne, poprzez zastosowanie

odpowiednich wielkości i jednorodnych czcionek. To również znacznie wpływa na wysoką ocenę strony szaty graficznej dysertacji. Można było jeszcze dołączyć spis tabel i rysunków, niemniej jednak ich brak nie jest dużym mankamentem, gdyż praca nie jest zbyt obszerna.

Podczas lektury pracy, nasunęły się pewne pytania, które powinny zostać wyjaśnione i przedyskutowane podczas publicznej obrony:

1. Jedną z ważnych kwestii - podnoszonych zawsze przy pracach, które mają pierwiastek utylitarny – jest pytanie o ewentualne praktyczne zastosowanie badanych stopów. Czy w prowadzonych badaniach, nawet na poziomie laboratoryjnym, przeprowadzona została jakakolwiek analiza ekonomiczna? Doktorant wskazuje potencjał komercyjny stopów, ale czy traktuje prowadzone przez siebie badania jako czysto podstawowe, czy jednak przy doborze stopów brał pod uwagę aspekt finansowy, w porównaniu do stosowanych obecnie (o zbliżonych właściwościach) stopów?
2. Proszę Doktoranta o przedstawienie krótkiej charakterystyki wybranych modeli właściwości termodynamicznych badanych stopów, stosujących metody symetryczne i asymetryczne oraz uzasadni wybór modeli Toopa i Muggianu.
3. W mojej opinii Doktorant przeprowadził w szerokim zakresie, dostarczając wiele cennych wyników. Nie jest to jednak oczywiste i nie wynika bezpośrednio po lekturze pracy. Czy Doktorant mógłby uściślić cel i tezę pracy? W treści dysertacji brakuje opisu czemu służyły przeprowadzone badania.

Doktorant wykazał umiejętność sformułowania problemu badawczego, doboru odpowiednich metod badawczych i prowadzenia eksperymentu, a następnie przeprowadzenia poprawnej analizy uzyskanych wyników badań oraz wyciągania z nich adekwatnych wniosków. Można stwierdzić, iż prezentowane w pracy wyniki poszerzają bazę danych właściwości termodynamicznych badanych układów trójskładnikowych, a zatem przyczyniają się do poszerzenia wiedzy z zakresu inżynierii materiałowej. Ponadto, wyniki badań mogą potencjalnie zostać wykorzystane do projektowania baterii i akumulatorów litowo-jonowych, opartych na ciekłych elektrodach metalicznych. Niemniej jednak analiza przedstawionych w pracy wyników badań jest niepełna, a w pewnych fragmentach pracy co najwyżej pobieżna, dlatego stwierdzam, iż wymagania stawiane przed kandydatem na doktora, zostały spełnione w stopniu minimalnym.

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa jest samodzielnym rozwiązaniem złożonego problemu badawczego o charakterze podstawowym a ponadto ma również charakter aplikacyjny. Doktorant wniósł oryginalny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej wyznaczenia właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych, w szczególności dla układów Ga-In-Li i Ga-Ge-Li. Uzyskane wyniki badań poszerzają wiedzę z zakresu wartości entalpii mieszania ciekłych stopów dla tych dwóch badanych układów, a także częściowych i molowych wartości nadmiarowych energii swobodnych i entropii mieszania. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Miłosza Zabrockiego spełnia w stopniu minimalnym wymogi Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dn. 14 marca 2003 r. (*D.U. RP nr 65 z 16 kwietnia 2003r. poz. 595 z późn. zm.*) i wnoszę o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.

