

Warszawa, 19 lipca 2013

Dr hab. Mikołaj Donten

Uniwersytet Warszawski

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Karwowskiej pod tytułem:

Wpływ temperatury i składu elektrolitu na proces elektrosorpcji wodoru w stopie typu AB₅.

Przedstawiona do recenzji praca mgr Małgorzaty Karwowskiej to bardzo obszerny manuskrypt opisujący wieloletnie badania nad zjawiskiem absorpcji wodoru w szczególnie chłonnych stopach niklowych o ściśle określonej stechiometrii (AB₅). Rozprawa liczy 220 stron gęstszego niż standardowy maszynopisu, zawierających 165 rysunków i 34 tabele. Kolejnych 12 stron stanowi spis wykorzystanych w pracy publikacji i materiałów źródłowych, zawierający 314 pozycji. Recenzowana praca doktorska powstała w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii pod kierunkiem profesora doktora habilitowanego Andrzeja Czerwińskiego.

W części literaturowej (I) znaleźć można przegląd aktualnej literatury związanej z tematyką części eksperymentalnej dysertacji. Po wprowadzeniu dotyczącym historii ogniw galwanicznych i realiów współczesnego rynku ogniw galwanicznych Autorka zapoznała czytelnika z najważniejszymi zagadnieniami związanymi ze zjawiskami zachodzącymi w ogniwach wodorowych. Autorka między innymi omówiła związki tworzone przez wodór z metalami omawiając ich charakter i wybrane parametry termodynamiczne. Część ta odzwierciedla aktualną wiedzę o tworzeniu wodoroków zarówno jonowych jak i śródwęzłowych. Jednak dane zamieszczone w tabeli 2 dotyczące entropii (S^0) wodoroków nie są raczej entropiami tworzenia tych związków. Intuicja chemika podpowiada, że zmiany entropii reakcji tworzenia wodoroków litowców powinny być ujemne. Ten fragment części literaturowej jest nieco słabszy od kolejnych dotyczących wiązania i migracji wodoru w stopach. Widać, że nie był dla Autorki pasjonujący i został zamieszczony raczej z kronikarskiego obowiązku. Kolejne rozdziały części literaturowej opisują zjawiska wnikania

wodoru do metali, dyfuzję wewnątrz fazy stałej i jego reakcje elektrodowe przebiegające na granicy metali i wodnych roztworów elektrolitów. Są dużo lepiej napisane, co jednoznacznie wskazuje na główne, naukowe zainteresowania Autorki.

Wydzielone druga i trzecia część pracy opisują metody pomiarowe i techniki eksperymentalne zastosowane podczas przeprowadzonych badań oraz układ eksperymentalny zastosowany w trakcie pomiarów. Jest to swoisty pomost wprowadzający czytelnika w opisy eksperymentów zamieszczone w czwartej części „Wyniki własne”. Bardzo pomocny we właściwej ocenie wyników eksperymentów są opisy metod definiujące sposoby określania stopnia nasycenia metalu wodorem przy użyciu różnych metod pomiarowych, a także dyfuzji wodoru w metalach. W tej części jedynie niewielkie zastrzeżenie chciałbym zgłosić do rysunku 33, który wydaje mi się nieoptymalnie zestawiony i niezbyt zręcznie opisany. Przesunięcie środkowego grafu na lewą stronę jednoznacznie określi zmienną niezależną (czas) i narzucony eksperymentalny reżim zakładający stałą wartości przyłożonego prądu (klasyczna chronopotencjometria). Niejasne jest stwierdzenie „dodatniemu pądowi towarzyszą dodatnie potencjały”. Jestem pewien, że Autorka nie chciała sugerować, iż reakcje utlenienia przebiegać mogą tylko w dodatnich potencjałach. Unikałbym również dosyć powszechnie używanych tautologii między innymi „anodowego utlenienia”. Podsumowując rozdziały I, II i III pracy chciałbym zapewnić potencjalnych czytelników, że wypunktowane niedociągnięcia nie wpływają w istotny sposób na wartość merytoryczną i dobrą klarowność prezentacji.

Część IV pracy to opis wykonanych eksperymentów, przedstawienie i interpretacja wyników. Ta bardzo obszerna część (Wyniki własne) zawiera różnorodne dane dotyczące procesów nasycania stopów niklowych wodorem i utleniania zmagazynowanego w stopie wodoru. Doktorantka podjęła się badań w niełatwym układzie eksperymentalnym, jakim są stopy AB_5 . Ze względu na dużą aktywność składników tego stopu interpretacji wyników dotyczących absorpcji wodoru, a nawet jego dyfuzji w głębszych warstwach materiału nie można rozpatrywać bez zwrócenia uwagi na zjawiska zachodzące na powierzchni stopu takie jak np. tworzenie warstw tlenków i uwodnionych tlenków głównie niklu, ale również innych składników stopów AB_5 . Analiza otrzymanych w takim układzie wyników jest dużo trudniejsza od modelowego układu pallad-wodór. Dlatego uważam, że mgr Karwowska wybrała sobie temat ambitny i trudny, ale ze względu na potencjalne aplikacyjne zastosowania uzyskanych wyników w ogniach wodorkowych bardzo aktualny.

Podstawowym celem pracy doktorskiej przedstawionym w tytule było określenie składu elektrolitu i temperatury na proces sorpcji wodoru w określonym typie stopów wodorochłonnych. Doktorantka jednak znacznie przekroczyła zakres zagadnień zamieszczonych w tytule. Niektóre z „dodatkowych” wątków na przykład te dotyczące korozji materiału anody wydawały mi się bardzo interesujące i świetnie pasujące do całości pracy i moim zdaniem potrzebne. W przyszłości sugerowałbym Autorce, jeśli nie sygnalizowanie całej zawartości pracy w tytule to, chociaż nadanie tytułu bardziej ogólnego pozwalającego na swobodniejsze komponowanie jej zawartości.

Prace nad określeniem właściwości stopów poprzedzone zostały od scharakteryzowania użytych materiałów. Wstępne badania dotyczyły określenia składu i struktury używanych stopów. Potwierdziły one dane przekazane przez producenta. Przeprowadzenie takich wstępnych badań gwarantuje, że wyniki eksperymentalne zostaną otrzymane dla materiału, jaki miał być badany. Takie postępowanie eksperymentatora świadczy o jego staranności i systematyczności, co zasługuje na pochwałę szczególnie w czasach, gdy pośpiech i presja szybkiego uzyskania wyniku są wszechobecne w prowadzeniu badań naukowych. Kolejnym etapem opisanym w części IV rozdział 17, właściwie ciągle jeszcze przygotowawczym, ale bardzo istotnym i wzmacniającym wartość opublikowanych wyników było zbadanie zjawiska sorpcji wodoru przez wybrane stopy z fazy gazowej. Uzyskane wyniki posłużyły, jako cenny materiał porównawczy pozwalający na pełniejszą interpretację zjawisk zachodzących podczas nasycania stopów wodorem uzyskiwanym przez elektrolizę wodnych roztworów wodorotlenków litowców.

W następnej kolejności wnikliwie przebadany został wpływ składu elektrolitu na najważniejsze właściwości sorpcyjne stopów wodorochłonnych AB₅. Między innymi zagadnieniami przedyskutowane zostały różnice w energii aktywacji procesu dyfuzji wodoru w stopach pracujących w roztworach różnych litowców. Ten fragment wydaje się być potraktowany zbyt zdawkowo i pobieżnie (rozdział 21.6). Autorka określiła, jako przyczynę zmiany tego parametru wnikanie atomów litowców do wnętrza wodorochłonnego stopu. Taka teza wymaga starannego udokumentowania inaczej musi indukować pytania: Na jaką głębokość mogą wnikać atomy litowców? Czy zmiany w strukturze stopu spowodowane tym zjawiskiem (określone w pracy, jako „rozepchanie sieci”) mogą być na tyle głębokie, aby objęły nie tylko cienką przypowierzchniową warstwę? Wydaje mi się, że Autorka w przyszłości powinna postarać się rozwiązać te kwestie.

Skład elektrolitu wpływał również na zmiany pojemności właściwej stopów w różnych temperaturach pracy anody. Interesujące podsumowanie tych zmian przedstawione

zostało w rozdziale 22.3 na rys. 111. Wynika z niego, że obniżenie temperatury pracy anody bardzo poważnie zmniejsza jej efektywność niemal we wszystkich elektrolitach za wyjątkiem roztworów KOH. Niemal niezmienna z temperaturą pojemność właściwa stopu pracującego w kontakcie z roztworem KOH ma istotne znaczenie komercyjne. Myślę, że to wykazane przez Autorkę pozytywnie odmienne zachowanie stopów wodorochłonnych AB_5 w elektrolitach zawierających KOH warte jest dalszego badania. Z kolei analizując dane z części poświęconej rozładowaniu ogniw przy różnych gęstościach prądu anody (rozdział 22.4.2) wydaje się, że w tym przypadku najlepsze parametry wykazują anody pracujące w NaOH. Zestawienie powyższych informacji prowadzi do konkluzji, że najlepszym elektrolitem może okazać się mieszanina roztworów KOH i NaOH. Takie obserwacje Autorka potwierdziła w testach odporności anod na zmienne warunki pracy (rozdział 23.2). Uzyskane w mieszanym roztworze (4M KOH + 2M NaOH) wyniki słusznie uznała za „obietujące”. Mieszany elektrolit okazał się również najlepszy pod względem szybkości dyfuzji wodoru w stopie. Wyznaczona dla anody zanurzonej w takim roztworze wartość współczynnika dyfuzji była największa. Słusznie jest zaprezentowane w pracy przypuszczenie, że przyczyn takiego zachowania należy szukać w strukturze powierzchniowej warstwy tlenków i uwodnionych tlenków wytwarzanej w mieszanym roztworze KOH/NaOH.

Pomimo wskazanych niewielkich braków niedociągnięć, część pracy dotyczącą wpływu elektrolitu na właściwości anod wykonanych ze stopów AB_5 uważam za bardzo ważną, zawierającą istotne informacje ważne zarówno dla podstawowego poznania procesów związanych z nasycaniem metali wodorem jak również bardzo przydatne w aplikacjach technologicznych związanych z budową ogniw wodorkowych.

W dalszej części recenzji jeszcze raz chciałbym zaznaczyć, że materiał zgromadzony w pracy jest obszerniejszy niż sugerowałby to jej tytuł. Z radością odnalazłem w recenzowanej dysertacji rozdział dotyczący korozji badanych stopów powodowanej naprzemiennymi reakcjami utleniania i redukcji przebiegającymi podczas rozładowania i ładowania ogniwa. Bogata dokumentacja uzyskana przy użyciu SEM zintegrowanego z detektorem EDS pozwoliła na wskazanie zmian zachodzących w składzie i strukturze powierzchniowej warstwy stopu oraz na identyfikację produktów korozji powstających w różnych elektrolitach.

Z kronikarskiej rzetelności powinienem jeszcze wspomnieć o eksperymentach poświęconych zjawiskom absorpcji deuteru w badanych stopach AB_5 . Tutaj Doktorantka, moim zdaniem słusznie, po uzyskaniu wstępnych niezbyt zachęcających wyników nie rozbudowywała tej części pracy. Wydaje mi się, że absorpcja deuteru w metalach nie jest

procesem ważnym w charakterystyce anod ogniw wodorkowych, a poruszanie się w kręgu zagadnień kojarzących się ze zjawiskiem „zimnej fuzji” jest „stąpieniem po kruchym lodzie”. Dobrze więc, że Autorka po wstępnym sprawdzeniu słabej absorpcji deuteru w analizowanych stopach pozostawiła ten temat.

W ostatnim etapie oceny przedstawionej rozprawy chciałbym odnieść się do formy edytorskiej i staranności językowej pracy. Prezentacja wyników jest bardzo czytelna i łatwa do śledzenia. Opisy eksperymentów są klarowne, a wnioski dobrze przedstawione. Pewnym mankamentem jest niespójna forma narracji; czasami w pierwszej osobie, czasami w pierwszej osobie liczby mnogiej czasami bezosobowa. W dysertacji doktorskiej preferowałbym formę bezosobową. Drobnymi niedociągnięciami są, na szczęście niezbyt często występujące, określenia żargonowe i tak zwane „skrót myślowy”. Dobrym przykładem oczywistego skrótu myślowego jest określenie użyte w ostatnim zdaniu pracy. Stop wodorochłonny jest rezerwuarem materiału anodowego - wodoru, a nie materiałem anodowym. Ostatnia jak zaznaczam drobna uwaga dotyczy opisu zdjęć SEM. Przy prezentacji zdjęć SEM należy podawać tylko marker odległości i unikać określania wartości powiększenia. Skala powiększenia zależy od wielkości wydruku, a znacznik odległości ulega automatycznemu skalowaniu wraz ze zmianą rozmiaru zdjęcia.

Sygnalizowane w recenzji niedociągnięcia i drobne pomyłki nie wpływają istotnie na merytoryczny poziom pracy, którą oceniam, jako bardzo wartościową. Ocena ta dotyczy zarówno zawartości jak i formy dysertacji. Uważam, że doktorantka osiągnęła założone cele dotyczące zbadania wpływu składu elektrolitu na sorpcję wodoru w wybranych stopach. Zgromadzone w pracy wyniki niewątpliwie wzbogaciły wiedzę elektrochemików z dziedziny dotyczącej działania ogniw wodorkowych. Świadczą o tym między innymi publikacje w bardzo dobrych czasopismach naukowych. Przedstawiona do recenzji rozprawa w moim przekonaniu spełnia wszystkie wymagania „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr Małgorzaty Karwowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę naukowe i aplikacyjne znaczenie wyników uzyskanych przez Panią mgr Małgorzatę Karwowską oraz bardzo dobry merytoryczny poziom pracy składam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.





Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Zakład Elektrochemii, Korozji
i Fizykochemii Powierzchni

prof. dr hab. Tadeusz Zakroczyński

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 32 34

Fax +(48 22) 343 33 33

E-mail: tzakroczyński@ichf.edu.pl

Warszawa, 2.07.2013

Recenzja rozprawy doktorskiej

„Wpływ temperatury i składu elektrolitu na proces elektrosorpcji wodoru w stopie typu AB_5 ”

Pani mgr Małgorzaty Karwowskiej

z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Wstęp

Rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Karwowskiej dotyczy zagadnień związanych z wykorzystaniem stopu na bazie $LaNi_5$, jako materiału magazynującego wodór w ogniwie niklowo-wodorkowym Ni-MH. Mimo, że tego typu ogniwa są od wielu lat szeroko stosowane, ich ulepszanie jest nadal aktualne. Celem zainteresowań badaczy jest przede wszystkim materiał elektrody absorbującej w sposób odwracalny wodór. Z jednej strony powinien on mieć dużą pojemność magazynowania, stosunkowo niskie ciśnienie równowagowe absorpcji/desorpcji i odporność na cykliczne ładowanie/rozładowanie, zaś z drugiej strony dostateczną odporność na korozyjne oddziaływanie elektrolitu ogniwa. Sprostanie tym wymaganiom poprzez modyfikację materiału elektrody oraz odpowiedni skład elektrolitu jest jednym z obszarów badań prowadzonych na Wydziale Chemii UW, w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii kierowanej przez Pana prof. Andrzeja Czerwińskiego. Prowadzone prace mają zarówno charakter badań podstawowych jak i aplikacyjnych (współpraca z koncernem VARTA), a o ich wysokim poziomie i sukcesach świadczą liczne publikacje oraz patenty krajowe i zagraniczne. W ten nurt badań wpisuje się praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Karwowskiej.

Rozprawa jest bardzo obszerna (254 strony) i składa się z następujących, głównych części zatytułowanych: część literaturowa, metody pomiarowe, układ pomiarowy, wyniki własne i podsumowanie. Przed częścią literaturową Autorka podaje 7 szczegółowych celów swojej pracy doktorskiej, co sugeruje, że nie tylko jej tematyka, ale również zakres i kierunki badań były z góry określone. Ogólnie rzecz biorąc, chodziło o wszechstronne zbadanie stopu o składzie pierwiastkowym $LaMmNi_{4.1}Al_{0.2}Mn_{0.4}Co_{0.45}$, dostarczonego przez koncern VARTA. Stop ten, przewidywany do zastosowania w ogniwach Ni-MH, nie był dotychczas przebadany. W szczególności celem pracy było określenie wpływu temperatury i składu

elektrolitu na przebieg elektrosorpcji wodoru. Rozprawę kończy obszerny spis literatury (314 pozycji).

Rozprawa nie jest napisana językiem formalnym, lecz w pierwszej osobie. Można to odebrać, jako wyraz silnego zaangażowania Autorki w wykonaną pracę. Zresztą podczas czytania rozprawy, osobisty styl przekazu jak i stosunkowo nieliczne usterki językowe nie razią, gdyż uwaga czytelnika jest skierowana na bogaty (165 rysunków) i świetnie przedstawiony materiał ilustracyjny. Zamieszczone schematy, wykresy i fotografie stanowią mocną stronę rozprawy.

Ocena merytoryczna rozprawy

W części literaturowej, najpierw Autorka podaje w zarysie interesującą historię ogniw galwanicznych i akumulatorów. Dalsze rozważania są już powiązane z ogniwami niklowo-wodorkowymi. W tym aspekcie omówiono zagadnienia dotyczące magazynowania wodoru, wodorków metali i zasadę działania ogniwa Ni-MH. Dla porównania omówiono również absorpcję wodoru przez nikiel i pallad. Zakres i cele pracy uzasadniały również omówienie różnych sposobów przygotowania elektrod, dyfuzję wodoru w metalach i stopach oraz korozję stopów opartych na LaNi_5 . Przegląd literaturowy jest przedstawiony starannie i zawiera szereg cennych informacji.

Dwie kolejne, może niepotrzebnie rozdzielone części rozprawy (metody pomiarowe i układ pomiarowy) są opracowane wzorowo. Autorka zwięźle opisała zastosowane elektrochemiczne i nie-elektrochemiczne metody pomiarowe. Z jednej strony obejmują one chronowoltamperometrię cykliczną (CV), chronoamperometrię (CA) i chronopotencjometrię (CP), zaś z drugiej strony skaningową mikroskopię elektronową połączoną z mikrosondą elektronową (SEM-EDS), proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRD), termogravimetrię (TGA) i kalorymetrię różnicową (DSC), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) absorpcję gazowego wodoru (PCT) oraz analizę rozmiaru ziaren stopu (IPS). Niektóre pomiary musiały być wykonane w ośrodkach badawczych spoza Uniwersytetu, co zresztą Autorka wyraźnie zaznacza. Wykorzystanie tak wielu różnorodnych a zarazem nowoczesnych metod pomiarowych świadczy o dobrym przygotowaniu i właściwym podejściu Doktorantki do prowadzenia badań naukowych.

Układ pomiarowy i metodyka pomiarów są przedstawione w sposób nie budzący wątpliwości. Odnosi się wrażenie, iż można by dokładnie powtórzyć za Doktorantką prace przygotowawcze i pomiary. Na szczególną uwagę i zarazem uznanie zasługuje oryginalny sposób przygotowania elektrod przez wprasowanie sproszkowanego stopu w złotą siatkę, bez dodatkowego spoiwa. W ten sposób elektroda jest zbiorem pojedynczych mikroelektrod i dzięki temu ma właściwości typowe dla tzw. elektrody o ograniczonej objętości (LVE), opracowanej wcześniej w zespole prof. A. Czerwińskiego.

Zasadniczą część rozprawy stanowi obszerne i wzorowo zilustrowane przedstawienie wyników badań i ich wnikliwa dyskusja. Na wstępie Doktorantka przeprowadziła szczegółową analizę materiałową badanego stopu, obejmującą kształt i rozmiar ziaren, powierzchnię właściwą, skład powierzchniowy oraz strukturę stopu przed i po nawodorowaniu. Między innymi okazało się, że badany stop jest stabilny w szerokim zakresie temperatur i że jego struktura nie ulega zasadniczej zmianie po nawodorowaniu.

O przydatności materiału pochłaniającego wodór do zastosowań w ogniwie decyduje przede wszystkim pojemność absorpcyjna i współczynnik transportu (dyfuzji) wodoru w materiale elektrody. Zbadaniu tych parametrów Doktorantka poświęciła najwięcej uwagi i wykazała, że parametry te zależą między innymi od odpowiedniej aktywacji materiału, temperatury, rodzaju elektrolitu oraz prądu ładowania i rozładowania. Odnosne wyniki oraz ich dyskusja stanowią bogaty i cenny materiał naukowy (poznawczy) o potencjalnym

wykorzystaniu w praktyce. Odnoszenie aspektów poznawczych przeprowadzonych badań do ich ewentualnego wykorzystania w praktyce jest zauważalne w wielu miejscach rozprawy. Przykładem takiego podejścia jest określenie optymalnych warunków pracy badanego stopu i potwierdzenie, że spełnia on wymogi materiału na anody w ogniwach Ni-MH.

Do powyższych, głównych zagadnień zbadanych w pracy doktorskiej Doktorantka dodała korozję stopu w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych oraz elektrosorpcję deuteru. Na koniec Autorka podsumowała uzyskane wyniki, zarysowała plany dalszych badań, mających na celu ustalenie warunków polepszających pracę ogniw niklowo-wodorkowych, i podała najważniejsze wnioski.

Uwagi

Jak już wspomniałem rozprawa jest napisana starannie, a nieliczne usterki językowe (poza niektórymi określeniami) nie mają wpływu na odbiór pracy i dlatego nie ma potrzeby ich podawania. Poniżej podaję ważniejsze uwagi i wątpliwości merytoryczne. Niektóre z nich są dyskusyjne.

1. W wielu miejscach rozprawy Autorka pisze o zależności współczynnika dyfuzji wodoru w badanym stopie od składu elektrolitu. Myślę, że jest w tym pewna niekonsekwencja. Rzeczywisty współczynnik dyfuzji wodoru jest bowiem tylko cechą pary składników: wodoru i danego materiału. Wobec tego może on zależeć od temperatury, stężenia wodoru i od struktury materiału, ale nie jest wielkością przypisaną do otoczenia (roztwór), warunków ładowania (gęstość prądu, potencjał elektrodowy), czy też metody wyznaczania.
2. Omawiając pochłanianie przez nikiel wodoru wydzielanego z roztworów wodnych, Autorka przedstawiła niezbyt czytelny wykres fazowy potencjał-pH (Rys. 21) zaczerpnięty z pracy Maricheva. Myślę, że bardziej właściwy byłby klasyczny wykres układu Ni-H₂O, zaczerpnięty na przykład z Atlasu Pourbaix.
3. Na stronie 46 podano, cytując pracę [176], że współczynnik dyfuzji wodoru w palladzie jest w zakresie od 10^{-5} do 10^{-8} cm²/s. Jeśli wartości te odnoszą się do temperatury pokojowej, to są błędne. W tej temperaturze współczynnik dyfuzji wodoru w palladzie, w fazie α , wynosi nie więcej niż około 2×10^{-7} cm²/s, zaś w obecności fazy β jest jeszcze mniejszy.
4. Na tej samej stronie 46, omawiając wnikanie litowców do wnętrza elektrody palladowej Autorka podaje, że litowce, podobnie jak wodór, są w palladzie obecne w postaci jonowej. W tym miejscu czytelnik chciałby się dowiedzieć, jakie miejsca w strukturze palladu zajmują litowce po wniknięciu do palladu? Czy jest różnica między litem, a sodem lub potasem?
5. Punkt 16.0 (str.96) i punkt 27 (str. 195). Przypuszczalnie skład jakościowy i ilościowy powierzchni stopu, określony metodą XPS, mógłby być inny, a na pewno bardziej wyrazisty, gdyby próbkę delikatnie oczyścić z tlenu i węgla (zanieczyszczenia z powietrza).
6. Rys. 61, przedstawiający izotermy absorpcji/desorpcji wodoru w stopie LaNi₅, nie upoważnia do stwierdzenia wyrażonego na str. 105, że desorpcja wodoru zachodzi bardzo wolno. Izoterma charakteryzuje termodynamikę (stan równowagi), a nie kinetykę procesu.
7. Rys. 69 wskazuje, że wbrew stwierdzeniu na str. 116, po około 20 cyklach różnica ładunków ładowania i rozładowania zbliża się do zera.
8. Wartości nachyleń zależności prądu pikowego od kwadratowego pierwiastka z szybkości zmian potencjału, określone na podstawie Rys. 77, są podane w Tabeli 20 z nadmierną dokładnością.

- Podobna uwaga, chociaż w mniejszym stopniu, dotyczy wartości efektywnego współczynnika dyfuzji wodoru podanych w Tabeli 21.
9. Punkt 21.1, str. 132. Chodzi oczywiście o efektywny współczynnik dyfuzji wodoru w badanym stopie, a nie, jak można odczytać, o współczynnik dyfuzji wodoru w roztworach wodorotlenków metali alkalicznych.
 10. Rys. 99, str. 148. Jaką postać miało(y) równanie(a) krzywych „teoretycznych”, dopasowywane do doświadczalnej zależności współczynnika dyfuzji od stopnia nawodorowania (SOC)?

Podsumowanie

Pani mgr Małgorzata Karwowska podjęła oryginalny temat badawczy, bardzo interesujący z punktu widzenia naukowego, a zarazem ważny dla praktyki. Przeprowadziła kompleksowe badania procesu absorpcji/desorpcji wodoru przez stop typu AB₅, przewidywany do zastosowania w ogniwach niklowo-wodorkowych Ni-MH. Szeroki zakres i różnorodność przeprowadzonych badań wymagały nie tylko dużego nakładu pracy i czasu, ale również znajomości literatury przedmiotu, wysokich zdolności eksperymentatorskich oraz umiejętnego korzystania z nowoczesnych metod pomiarowych. Uzyskane wyniki oraz ich wnikliwa analiza i interpretacja poszerzają stan wiedzy na temat oddziaływania wodoru z materiałami pochłaniającymi wodór oraz potwierdzają celowość zastosowania przebadanego stopu w ogniwach Ni-MH.

Praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Karwowskiej jest przykładem rzetelnie wykonanej pracy badawczej, zaś rozprawa przykładem dobrego opracowania naukowego. Potwierdzają one zdolności Doktorantki do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Uważam, że rozprawa całkowicie spełnia wymagania ustawowe i wnoszę o dopuszczenie Panią mgr Małgorzatę Karwowską do publicznej dyskusji nad Jej rozprawą.



Tadeusz Zakroczyński