



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: (+) 48-22-822-02 11, int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 13.05.2015

**Ocena rozprawy habilitacyjnej, dorobku naukowego, osiągnięć
dydaktycznych i działalności organizacyjnej
dr inż. Marka Nowaka**

Dr inż. Marek Nowak w roku 1999 ukończył studia na kierunku Inżynierii Materiałowej Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej uzyskując tytuł magistra inżyniera. Stopień naukowy doktora nauk technicznych uzyskał na tej samej uczelni w roku 2003 na podstawie rozprawy pt. „Wpływ częściowej substytucji niklu przez Al, Mn, Co na właściwości fizyczne i elektrochemiczne nanokrystalicznych stopów LaNi_5 ”. Praca ta była wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Mieczysława Jurczyka.

Prawie cała zawodowa działalność dr Marka Nowaka jest związana z Instytutem Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej. Po ukończeniu studiów magisterskich był w tym Instytucie zatrudniony w charakterze stażysty, a następnie do 2003 roku jako asystent. Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora jest zatrudniony do chwili obecnej jako adiunkt. Ponadto od 2008 do chwili obecnej pełni funkcję zastępcy Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej. Przez trzy lata był także zatrudniony od 2009 roku w Wyższej Szkole Edukacji i Terapii w Poznaniu na stanowisku wykładowcy. Od samego początku pracy w Instytucie Inżynierii Materiałowej dr inż. Marek Nowak aktywnie uczestniczy pracach naukowych oraz w procesie dydaktycznym na Politechnice Poznańskiej.

Od początku pracy naukowej zainteresowania doktora Marka Nowaka dotyczą układów i procesów zachodzących w metalach i ich stopach podczas absorpcji i desorpcji wodoru.

Tym zagadnieniom została poświęcona rozprawa habilitacyjna doktora Marka Nowaka. Jest to ważna problematyka ściśle związana z magazynowaniem energii i zastosowaniem otrzymanych materiałów w ogniwach wodorowych, które zaczęły być używane na szeroką skalę po wyeliminowaniu z rynku europejskiego akumulatorów niklowo-kadmowych. Toksyczny kadm będący materiałem anodowym zostaje tutaj zastąpiony materiałem odwracalnie absorbującym wodór. Dążeniem badaczy i konstruktorów układów magazynujących wodór jest osiągnięcie warunków, w których stężenie wagowe wodoru w stopie będzie wynosiło ok. 6%. Wynika to z faktu, że ciekły wodór w pojemniku-baku wykonanym z najlepszych izolacyjnych termicznie materiałów wagowo stanowi ok. 8%. Idea ta wymaga opracowania podstaw technologii otrzymywania nowoczesnych związków międzymetalicznych odwracalnie absorbujących wodór w temperaturze pokojowej. Stopy te powinny być stabilne chemicznie w środowisku wodnym (elektrolit) spełniając termodynamiczne warunki trwałości przy jednocześnie łatwym uwalnianiu z nich wodoru. Najbardziej obiecującymi wydają się być stopy magnezu jak np. Mg_2Ni , w którym stężenie wodoru wynosi wagowo ok. 3,6%. Poważną przeszkodą w zastosowaniu praktycznym stopów na bazie Mg o strukturze mikrokrystalicznej jest znaczna nieodwracalność procesu sorpcji wodoru (wysoka bezwzględna wartość entalpii tworzenia) co powoduje, że do jego desorpcji trzeba stosować podwyższoną temperaturę nawet o kilkaset stopni. Dr inż. Marek Nowak postanowił osiągnąć poprawę warunków sorpcji – desorpcji wodoru w stopach na

bazie magnezu poprzez: zmianę ich struktury wprowadzając dodatkowe katalizatory oraz podstawiając częściowo składniki innymi absorbującymi wodór. Zmianę właściwości absorpcyjnych postanowił także uzyskać poprzez rozwinięcie powierzchni składników stopu.

Uważam, że podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna i powinna być kontynuowana. Badania nad tego typu problematyką są od lat prowadzone w Zespole Profesora Mieczysława Jurczyka, w którym pracuje habilitant, dr inż. Marek Nowak.

Problematyka ta jest podstawą przedstawionej do recenzji rozprawy habilitacyjnej składającej się z cyklu prac. Jest to jednotematyczny cykl publikacji zatytułowany „**Nanomateriały kompozytowe na bazie magnezu odwracalnie absorbujące wodór wytwarzane metodą mechanicznej syntezy**”. Na cykl ten składa się z 10 publikacji, jeden uzyskany patent i jedno zgłoszenie patentowe oraz jedno opracowanie w druku (Springer).

Pomimo, że prace te są wieloautorskie z oświadczeń współautorów jednoznacznie wynika, że dr inż. Marek Nowak jest głównym współautorem tych prac jako osoba inicjująca tematykę i badania oraz odpowiedzialna za powstawanie tych artykułów. Dr inż. Marek Nowak w trzech pracach jest pierwszym współautorem, a w jednej autorem korespondującym.

Celem głównym prowadzonych prac badawczych Habilitanta było opracowanie technologii wytwarzania nanokrystalicznych stopów na bazie magnezu zdolnych do odwracalnej absorpcji wodoru w temperaturze pokojowej oraz zbadanie wpływu struktury i składu chemicznego na wybrane właściwości fizyczne i elektrochemiczne wytworzonych nanomateriałów.

Obiektem badań były stopy na bazie Mg_2A/B , gdzie m.in. $A = Ni, Fe, Cu, Al, Mn$ oraz $B = TiNi, ZrV_2, LaNi_5$. Procesem zastosowanym do wytworzenia tych materiałów była mechaniczna synteza w wysokoenergetycznych młynach. Głównymi parametrami tego procesu są energia mielenia, czas oraz temperatura. Czynniki te decydują o składzie fazowym materiału, przebiegu amorfizacji oraz wielkości powstałego ziarna. W ramach badań doktor Marek Nowak wytworzył i zbadał właściwości dwuskładnikowych stopów nanokrystalicznych: Mg_2Ni, Mg_2Cu . Stopy te doktor Marek Nowak otrzymał w procesie mechanicznej syntezy z następującą po nim rekrytalizującą obróbką cieplną. [A8, A9, A10]. Do badań wpływu procesu mechanicznej syntezy na strukturę oraz wymiary tworzonych materiałów Autor wykorzystał metodę dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningową mikroskopię elektronową. W celu wytworzenia nanokompozytów z dodatkiem grafitu, miedzi, palladu oraz niklu został wykorzystany proces wysokoenergetycznego rozdrabniania (HEBM) w obojętnej atmosferze. Następnie określono właściwości katalityczne uzyskanych materiałów [A8, A9, A10].

Otrzymane materiały były także badane w aspekcie ich zastosowania w ogniwach elektrochemicznych. Wytworzone materiały poddano badaniom termodynamicznym i elektrochemicznym oraz wyznaczono izotermy zmian ciśnienia wodoru w funkcji jego zawartości w materiale wodorowanym (krzywe p-c-T "pressure-composition-temperature"), co pozwoliło na ocenę pojemności wytworzonych stopów magazynujących wodór. Autor wykazał istotny wpływ struktury na wartość ciśnienia równowagowego. Wartość tego ciśnienia jest znacznie wyższa w przypadku stopu o strukturze nanokrystalicznej w porównaniu z ciśnieniem, jakie zarejestrowano dla materiału mikrokryształicznego. Wzrost ciśnienia równowagowego świadczy o obniżeniu się stabilności tworzącego się wodoru, co ułatwia proces desorpcji wodoru. Jednocześnie powodowało to zmniejszenie się zawartości wodoru w stopie „nano” w porównaniu do stopu o strukturze mikrokryształicznej. Dodatek palladu powodował zwiększenie zawartości wodoru w materiale elektrodowym przy jednoczesnym wzroście ciśnienia równowagowego podczas absorpcji wodoru. Podobnie jak w przypadku nanokompozytu Mg_2Cu/Pd dodanie Pd do nanokrystalicznego stopu Mg_2Ni powodowało wzrost ilości absorbowanego wodoru, jednak bez istotnego wzrostu ciśnienia

równowagowego. Podczas kolejnych cykli ładowania i wyładowania ciśnienie wodoru maleje co oznacza zmniejszającą się zawartość magnezu w stopie.

Wzrost pojemności i stabilności elektrochemicznej stopu po dodaniu palladu do kompozytu jest zgodny z oczekiwaniami, natomiast można się zastanowić, czy przyczyną bardziej intensywnego spadku pojemności wraz z liczbą cykli jest większa reaktywność stopu Mg_2Ni w porównaniu z Mg_2Cu w stosunku do wodnego elektrolitu ogniwa.

Oprócz fizykochemicznych badań struktury i morfologii otrzymanych stopów, Autor przeprowadził optymalizację składu chemicznego badanych nanomateriałów kompozytowych, w szczególności procentowego udziału składnika A i B i jego wpływu na właściwości materiału. Określił także wpływ bliskiego uporządkowania na właściwości elektronowe oraz wyznaczył skład chemiczny, grubość warstwy wierzchniej i strukturę elektronową pasma walencyjnego wybranych materiałów.

W ramach realizowanych prac dr inż. Marek Nowak zbadał metodą XPS strukturę elektronową pasma walencyjnego mikrokryształicznych i nanokryształicznych otrzymanych stopów. Struktura ta ma istotny wpływ na przebieg procesu absorpcji wodoru. Wyniki badań eksperymentalnych zostały potwierdzone z dobrą zgodnością obliczeniami teoretycznymi struktury elektronowej pasma walencyjnego metodą LMTO. Takie podejście do postawionego zagadnienia świadczy o dojrzałości eksperymentatora. Badania te wykazały, że pasmo walencyjne nanokryształicznych stopów jest znacznie zmodyfikowane w porównaniu z cienkowarstwowymi materiałami mikrokryształicznymi o identycznym składzie chemicznym. Taka modyfikacja struktury elektronowej może mieć istotny wpływ na ich własności absorpcyjne wodoru.

Opracowanie technologii otrzymywania nanokryształicznych kompozytów na bazie magnezu posiadających możliwość absorpcji i desorpcji wodoru w temperaturze pokojowej stanowi istotny postęp w obszarze zastosowań magnezu jako materiału odwracalnie absorbującego wodór. Habilitant wykazał, że właściwości elektrochemiczne i termodynamiczne materiałów na bazie magnezu są funkcją mikrostruktury, składu chemicznego i stopnia uporządkowania stopów. Habilitant wykazał, że nanokompozyty $Mg_{1,5}Mn_{0,5}Ni/LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$ absorbują i desorbują wodór już w temperaturze pokojowej [A1, A2]. Wytworzone dwufazowe nanokompozyty typu $LaNi_5/Mg_2Ni$, ZrV_2/Mg_2Ni oraz $TiNi/Mg_2Ni$ charakteryzują się lepszymi właściwościami absorpcyjnymi w temperaturze pokojowej w porównaniu do faz międzymetalicznych je tworzących. Natomiast występujące w nanokompozytach fazy $LaNi_{3,75}Mn_{0,75}Al_{0,25}Co_{0,25}$, $Zr_{0,35}Ti_{0,65}V_{0,85}Cr_{0,26}Ni_{1,30}$ oraz $TiFe_{0,25}Ni_{0,75}$ pełnią rolę katalizatora pozwalającego na proces desorpcji wodoru z fazy magnezowej już w temperaturze pokojowej [A3, A6, A7, A11, A12]. Wykazanie, że otrzymane materiały nanokompozytowe z podstawowym składnikiem magnezem mogą desorbować wodór w temperaturze pokojowej jest znacznym postępem w kierunku do wytworzenia komercyjnych ogniw niklowo-wodorkowych na bazie magnezu, w których to wodór będzie stanowił już akceptowalne stężenie wagowe ok. 3 - 4%.

Istotnym osiągnięciem tych badań jest wykazanie, że faza A_2B oparta na magnezie wykazuje odwracalną reakcję z wodorem w temperaturze pokojowej jako jedna z faz składowych otrzymanych nanokompozytów, Przeprowadzone badania wykazały, iż wytworzenie nanokompozytów zbudowanych z fazy magnezowej modyfikowanej dodatkiem stopów wodorochłonnych typu AB, AB_2 i AB_5 , wpływa na właściwości fazy magnezowej i umożliwia otrzymanie materiałów, w których ilość desorbowanego wodoru w temperaturze pokojowej jest większa od ilości wodoru desorbowanej przez te fazy niezależnie [A6, A7, A11, A12].

Poprawę parametrów procesów sorpcji i desorpcji wodoru oraz wzrost pojemności uzyskał Autor poprzez częściowe zastąpienie Mg przez Al w stopie Mg_2Ni oraz wprowadzenie do mieszaniny nanorurek węglowych MWCNT. Dodatek Al poprawił

odporność korozyjną stopu w roztworze KOH a tym samym polepszył jego właściwości elektrochemiczne.

Zaproponowana przez Autora metoda wytwarzania stopów jest unikatową metodą, dzięki której wytwarza się materiały wodorochłonne z udziałem stopów magnezu, wykazujące znaczną poprawę efektywności absorpcji/desorpcji wodoru z fazy magnezowej w temperaturze pokojowej [patent A12].

Pomimo polepszenia trwałości tych materiałów jako elektrod ujemnych w ogniwie wodorkowym problem magnezu jako składnika bardziej aktywnego chemicznie w porównaniu z pozostałymi pierwiastkami-składnikami stopu wciąż jest problemem otwartym. Jediną receptą na poprawę tej sytuacji są dalsze badania i próby otrzymania nowych struktur z magnezem, które byłyby bardziej trwałe jako materiały elektrodowe w stosunku do wodnego elektrolitu. Udowodnił to dr inż. Marek Nowak w badaniach będących elementem przedstawionej do recenzji rozprawy habilitacyjnej.

Z przedstawionych materiałów nie wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej wynika, że doktor Marek Nowak zajmował się głównie opracowaniem podstaw technologii otrzymywania nanokrystalicznych materiałów odwracalnie absorbujących wodór typu AB_5 metodą mechanicznej syntezy. Dotyczyło to głównie określania wpływu dodatków stopowych na właściwości fizyczne i elektrochemiczne stopu $LaNi_5$. Prace te były związane z zastosowaniem tego stopu w ogniwach wodorkowych (Ni-MH) jako materiału anodowego. Poza stopami opartymi na fazie $LaNi_5$ przedmiotem badań były jednofazowe materiały odwracalnie absorbujące wodór na bazie stopów typu AB, A_2B , AB_2 ($TiNi$, Ti_2Ni i ZrV_2). Obszar zainteresowań naukowych doktora Marka Nowaka dotyczył także innych materiałów o strukturze nanokrystalicznej jak np dwusiarczki molibdenu - MoS_2 . Uzyskane wyniki zostały opublikowane w kilkunastu pracach naukowych zamieszczonych w czasopiśmie o międzynarodowym obiegu takich jak np. Journal of Solid State Chemistry czy Journal Alloys Compounds. czy International Journal Of Hydrogen Energy

Dr inż. Marek Nowak w dotychczasowym dorobku naukowym posiada 41 publikacji naukowych w tym 24 prace zostały umieszczone w czasopiśmie o międzynarodowym obiegu znajdujące się na liście Journal Citation Reports., z czego 18 zostało opublikowanych już po doktoracie. Są to prace wieloautorskie. Sumaryczny IF prac opublikowanych po doktoracie wynosi ponad 47 przy wartości IF ponad 65 dla wszystkich prac. Prace te pomimo, że większość z nich została nie więcej niż 10 lat temu, mają już ok. 200 cytowań (bez autocytaowań). Świadczy to o bardzo dobrym poziomie publikacji i ich dużym zainteresowaniem przez inne ośrodki prowadzące podobne badania.. Dr inż. Marek Nowak ma także 17 prac opublikowanych w recenzowanych wydawnictwach nie będących na liście filadelfijskiej. Jest także autorem lub współautorem 25 komunikatów na konferencjach i sympozjach naukowych. Do osiągnięć publikacyjnych doktora Marka Nowaka należy zaliczyć współautorstwo rozdziału w monografii pt. „Nanostructured Materials in Electrochemistry“, Wiley-VCH oraz współautorstwo rozdziału w monografii pt. „Hydrogen Storage” przygotowanej na zamówienie dla wydawnictwo Springer-Verlag

Dr inż. Marek Nowak uczestniczył w realizacji sześciu projektów badawczych, głównie KBN i MNiSW. W latach 2011-2014, był kierownikiem projektu COST

Z dostarczonych materiałów wynika, że dr inż. Marek Nowak jest doświadczonym nauczycielem akademickim. W ramach działalności dydaktycznej dr inż. Marek Nowak prowadzi zajęcia ze studentami Politechniki Poznańskiej z takich przedmiotów jak wytwarzanie spieków i ceramiki, nauka o materiałach z elementami chemii, materiałoznawstwo - laboratorium, dobór i eksploatacja materiałów, informatyka w inżynierii materiałowej, obróbka cieplna. Oprócz zajęć na pracowni prowadzi także wykłady m.in. autorskie. Dr inż. Marek Nowak prowadził ponad 30 prac magisterskich i inżynierskich na kierunku inżynierii materiałowej.

Dr inż. Marek Nowak jest także bardzo dobrym organizatorem i jego działalność dużo wniosła do rozwoju oraz powstawania nowych pracowni i stanowisk wykorzystywanych przez pracowników oraz magistrantów i doktorantów. Od roku 2008 pełni funkcję zastępcy Dyrektora Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Poznańskiej.

W ramach międzynarodowej współpracy naukowej dr Nowak prowadzi wspólne badania z grupami badawczymi z University of Technology of Belfort-Montbéliard – Francja oraz z Babes-Bolyai University of Cluj-Napoca – Rumunia. W ramach krajowej współpracy naukowej dr Nowak intensywnie współpracuje z ośrodkami naukowymi: Instytutem Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, Instytutem Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu, Centralnym Laboratorium Akumulatorów i Ogniw w Poznaniu będącego filią Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Efekty tych współprac są widoczne w dorobku Habilitanta w postaci wspólnych publikacji.

Przedstawiona rozprawa habilitacyjna dr inż. Marka Nowaka zawiera istotne elementy nowości naukowej w tematyce stopów wodorochłonnych. Jest pracą wartościową i ma duże znaczenie przyszłościowe. Na tego typu badania jest duże zapotrzebowanie ze względu na dynamiczny rozwój metod magazynowania wodoru oraz akumulatorów wodorowych (Ni-MH)

Załączony do publikacji komentarz stanowi pozytywny sprawdzian dojrzałości naukowej i samodzielności autora, który wykazał się dobrą znajomością aktualnego stanu wiedzy z zakresu uprawianej dyscypliny. Sama rozprawa jak i pozostałe prace nie wchodzące bezpośrednio w jej skład, świadczą o umiejętności doktora Marka Nowaka w formułowaniu i rozwiązywaniu problemów naukowych o charakterze ogólnym, czyli bardziej szerokiego spojrzenia na zagadnienie.

Nie mam zastrzeżeń merytorycznych do rozprawy i zasadniczo zgadzam się z wnioskami i interpretacją wyników dokonanych przez Habilitanta. Oczywiście można dyskutować nad niektórymi przedstawionymi przez Autora wnioskami, ale na tym właśnie polega praca badawcza i dyskusja naukowa. Czytając załączony autoreferat miałem odczucie, że opracowanie to powstawało w pewnym pośpiechu, co czasami powodowało pewne stylistyczne niedociągnięcia i powtórzenia. Ta uwaga nie ma wpływu na moją pozytywną ocenę przedstawionych mi do recenzji materiałów.

Chciałbym zwrócić uwagę na „szeroki wachlarz” metod badawczych i nowoczesnych technik fizykochemicznych stosowanych przez dr inż. Marka Nowaka w czasie realizacji rozprawy. Są to nie tylko metody i techniki fizykochemiczne do badań właściwości ciała stałego wsparte metodami elektrochemicznymi, ale także teoretyczne metody obliczeniowe. Rezultaty zostały opublikowane w 10 artykułach zamieszczonych w dobrych czasopismach o międzynarodowym obiegu, m.in. 3 prace w prestiżowym International Journal of Hydrogen Energy zajmującym się tematyką wodoru i jego magazynowania. Chciałbym dodatkowo zauważyć, że prace dr inż. Marka Nowaka pomimo, że były w większości opublikowane nie więcej niż dziesięć lat temu uzyskały współczynnik Hirsha równy 9, co jest dobrym osiągnięciem na tym etapie kariery naukowej. Wszystkie te parametry świadczą o aktualności i wadze naukowej uzyskanych rezultatów, jak i również o tym, że problematyka ta jest w głównym nurcie zainteresowań badaczy z tej dziedziny.

Po zapoznaniu z materiałami związanymi z przewodem habilitacyjnym doktora inżyniera Marka Nowaka uważam, że rozprawa stanowi ważny wkład w inżynierię materiałową i spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym w myśl ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Rozprawa ta oraz pozostały dorobek naukowy kandydata uzasadniają nadanie mu stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych w dyscyplinie inżynierii materiałowej. Wobec tego pozwalam sobie przedłożyć Radzie Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej wnioski o dopuszczenie dr inż. Marka Nowaka do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



