

Recenzja

pracy doktorskiej mgr. Kamila Wróbla nt. „Wpływ modyfikacji matrycy węglowej wybranymi metalami na właściwości elektrod węglowego akumulatora kwasowo-ołowiowego (CLAB)”

Materiały węglowe wywodzące się z odmiany alotropowej pierwiastka węgla – grafitu cechuje wielka różnorodność ich rodzajów. Przykładem mogą być pochodzące od niego węgle aktywne, sadze, włókna węglowe, węgiel szklisty czy nanomateriały takie jak grafen, nanorurki węglowe, fulereny. Materiały te w zależności od ich postaci, uporządkowania struktury, rozwinięcia powierzchni, chemii powierzchni znajdują szerokie spektrum zastosowań np. jako adsorbenty, nośniki katalizatorów, materiały elektrodowe. Opracowywane są wciąż nowe ich rodzaje, o coraz bardziej wyspecjalizowanych właściwościach (czołowi producenci oferują różne ich typy o różnych przeznaczeniach), rozwijane są też coraz nowsze metody badawcze oraz metody opisu ich struktury porowatej, krystalicznej i chemicznej budowy powierzchni. Wystarczy zapoznać się z materiałami z corocznych międzynarodowych konferencji CARBON (World Conference on Carbon), artykułami publikowanymi w renomowanym czasopiśmie Carbon (Elsevier), czy serią wydawniczą „Chemistry and Physics of Carbon”, CRC Press, Taylor & Francis Group. Poświęcone są one różnym materiałom węglowym. Wskazuje to, że wciąż jest jeszcze wiele problemów do rozwiązania zarówno w dziedzinie badawczej, teoretycznej jak i aplikacyjnej.

Nowe perspektywiczne kierunki zastosowań np. akumulacja ładunku elektrycznego w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej są powodem podejmowania badań nad nowymi metodami projektowania i wytwarzania materiałów węglowych o właściwościach nakierowanych na konkretne zastosowanie. Obserwuje się wzrost zainteresowania wykorzystaniem materiałów węglowych w różnych obszarach elektrochemii np. w elektrochemicznych źródłach prądu czy systemach magazynowania energii. Opiniowana praca mieści się w tym nurcie.

Ogólnie można stwierdzić, że podjęte w recenzowanej pracy zagadnienia odznaczają się oryginalnością na tle opublikowanych dotąd w literaturze dokonań. Rozprawa obejmuje 160 stron. Mgr Kamil Wróbel podzielił ją tradycyjnie na: *Część literaturową* (poprzedzoną

przez *Wprowadzenie i Cele pracy*), *Część doświadczalną*, a na końcu umieścił *Wnioski*, wykaz pozycji własnego dorobku związanego z realizacją pracy i *Literaturę* obejmującą 177 pozycji.

Liczącą 52 strony *Część literaturową* mgr Kamil Wróbel podzielił na trzy rozdziały. W pierwszym z nich przedstawiona jest ogólna charakterystyka ołowiu, kolejno jego podstawowe właściwości fizykochemiczne, a następnie charakterystyka elektrochemiczna. Drugi rozdział poświęcony jest charakterystyce miedzi. Podobnie jak w pierwszym rozdziale kolejno omówione są jej podstawowe właściwości fizykochemiczne i następnie charakterystyka elektrochemiczna. Trzeci najobszerniejszy rozdział (liczący 29 stron) poświęcony jest akumulatorowi kwasowo-ołowiowemu. Kolejno omawiane zagadnienia to: historia i następnie budowa i zasada działania akumulatora kwasowo-ołowiowego. Dalsze ważne zagadnienia to: typy akumulatorów kwasowo-ołowiowych oraz ich technologia i na koniec zastosowanie nowych materiałów w kolektorach prądu tych akumulatorów. Te ostatnie - to porowate materiały węglowe i miedź.

Część literaturowa oparta jest na 151 pozycjach cytowanej literatury co obejmuje zdecydowaną większość całej wykorzystanej w rozprawie literatury (177).

Omawiane w części literaturowej zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzone w pracy badania oraz interpretację i dyskusję uzyskanych wyników. Cytowana w tej części pracy literatura pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat związany z tytułem rozprawy i jej celem. Dotyczy to szczególnie podrozdziału 3.5 i cytowanych tam 49 pozycji literaturowych.

Biorąc to pod uwagę mgr Kamil Wróbel sformułował zasadniczy cel pracy jakim było określenie korzyści wynikających z zastosowania warstwy miedzi w porównaniu do kolektorów węglowych niemodyfikowanych lub modyfikowanych jedynie ołowiem stosowanych w elektrodach akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Realizacja wytyczonego celu pracy to badanie elektrochemiczne właściwości porowatych materiałów węglowych modyfikowanych warstwami metalicznymi stosowanych jako kolektory prądu w elektrodach wspomnianego akumulatora.

Dalej następuje *Część doświadczalna* pracy. Pierwsze dwa krótkie rozdziały (4. Techniki badawcze i 5. Aparatura i odczynniki) miały charakter wprowadzający. Dalej następują dwa zasadnicze, obszernie rozdziały 6 i 7 ściśle związane z tytułem rozprawy.

Pierwszy z nich zatytułowany *Otrzymywanie oraz charakterystyka badanych kolektorów prądu na bazie usieciowanego węgla szklanego*, składa się z sześciu podrozdziałów: pierwszy z nich poświęcony jest otrzymywaniu modyfikowanych warstwami Cu i Pb matryc węglowych. W kolejnych podrozdziałach opisane są badania uzyskanych powłok galwanicznych: mikroskopowe (zdjęcia SEM), przewodnictwa elektrycznego kolektorów prądowych, właściwości elektrochemicznych kolektorów prądowych płyty ujemnej, następnie płyty dodatniej. Rozdział 6 kończy jego podsumowanie. Następny bardzo ważny (obszerny, liczący 38 stron) Rozdział 7. traktuje o zastosowaniu badanych kolektorów w eksperymentalnych ogniwach kwasowo-ołowiowych. Zawarte w nim podrozdziały to: budowa eksperymentalnych ogniw kwasowo-ołowiowych, badanie właściwości elektrochemicznych płyt ujemnych z kolektorem prądu na bazie matrycy z usieciowanego węgla szklanego, następnie to samo w odniesieniu do płyt dodatnich. Rozdział 7 kończy jego podsumowanie.

Układ części doświadczalnej pracy jest klarowny, po opisie zastosowanych technik badawczych (chronowoltamperometria cykliczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, skaningowa mikroskopia elektronowa oraz metody badania parametrów elektrycznych akumulatorów i ogniw) przedstawione są użyta aparatura i odczynniki. Tu uwaga: tytuł rozdz. 5 *Aparatura i odczynniki* nie jest zgodny z kolejnością podrozdziałów – 5.1. Odczynniki, a 5.2. Aparatura badawcza. Wymienione wyżej techniki badawcze i aparatura zostały bardzo dobrze wybrane biorąc pod uwagę cel opiniowanej pracy doktorskiej. Z ich użyciem przeprowadzonych zostało wiele badań i wykonanych pomiarów. W rozdziale 6 zamieszczonych jest 30 zdjęć SEM, część z dodatkowym wykorzystaniem pomiaru EDS. Inne prezentowane wyniki to np.: 7 zarejestrowanych krzywych chronowoltamperometrycznych, 4 widma impedancyjne, 4 wykresy i tabela ilustrujące ubytek masy badanych kolektorów w kolejnych cyklach polaryzacji oraz wyniki pomiarów przewodnictwa elektrycznego zestawione w tabeli i przedstawione na wykresie. Ogólnie można stwierdzić, że właściwości otrzymanych matryc węglowych modyfikowanych warstwami metalicznymi zostały wszechstronnie zbadane. Wskazane zostały korzyści z zastosowania warstwy miedzi w badanych kolektorach, szczególnie wzrost przewodnictwa elektrycznego z jednoczesnym obniżeniem rezystancji przeniesienia ładunku dla procesów redoks charakterystycznych dla elektrody dodatniej jak i ujemnej. Stwierdzone zostało też, że

zastosowanie miedzi w kolektorach prądu prowadzi do obniżenia polaryzacji płyt podczas ładowania. Badania przeprowadzone w rozdziale 6 mają charakter badań podstawowych. Otrzymywanie kolektorów prądu na bazie usieciowanego węgla szklanego modyfikowanych warstwami metalicznymi prowadzone było z zastosowaniem szerokiego zakresu zmienianych warunków procesów elektroosadzania Cu i Pb. Stosowany był jeden bądź drugi z tych metali lub oba metale, a także różne grubości warstw. Ważnym osiągnięciem Autora jest wykazanie, że uzyskane powłoki RVC stanowią szczelne warstwy metaliczne, o charakterystyce elektrochemicznej analogicznej jak w przypadku odpowiednich elektrod litych. Rozdział 7 ma już trochę inny charakter – bardziej w kierunku aplikacyjnym. Autor zbudował serię eksperymentalnych ogniw kwasowo-ołowiowych co umożliwiło przeprowadzenie badań (w układzie trój-płytowym) z zastosowaniem kolektorów prądu na bazie matryc RVC z naniesionymi warstwami metalicznymi. Najpierw zostały przeprowadzone badania właściwości elektrochemicznych płyt ujemnych. Po przedstawieniu ich (RVC, Pb20/RVC, Cu20/RVC, Pb20/Cu20/RVC) parametrów konstrukcyjnych zaprezentowane zostały wyniki ich badań: krzywe rozładowania/ładowania ogniwa prądem 0,05C, pojemność właściwa, krzywe rozładowania (prądy 0.05C-C), krzywe Peukerta, krzywe ładowania (prądy 0,05C-C), zmiany wartości napięcia przy końcu rozładowania, obrazy SEM kolektora dla różnych powiększeń. Podobne badania zostały przeprowadzone dla płyt dodatnich z kolektorem prądu na bazie matryc RVC z naniesionymi warstwami metalicznymi (Pb100/RVC, Pb80/Cu20/RVC, Pb130/RVC, Pb80/Cu50/RVC, Pb40/Cu20/RVC, Pb120/Cu20/RVC). Ani jeden z tych kolektorów nie miał składu warstwy metalicznej takiej jak przypadku którejkolwiek z płyt ujemnych. Wykonane badania obejmowały: krzywe rozładowania/ładowania prądem 0,05C, pojemność właściwą dodatniej masy czynnej, krzywe rozładowania (prądy 0,05C-C), krzywe Peukerta, krzywe ładowania (prądy 0,05C-0,5C), krzywe ładowania $i=f(t)$, stosunek ładunku wprowadzonego w trakcie ładowania do uzyskanego w poprzedzającym rozładowaniu $Q_{\text{ład}}/Q_{\text{rozł}}=f(t)$, zmiany wartości napięcia przy końcu rozładowania, krzywe formacji badanych ogniw, obrazy SEM struktury kolektora dla różnych powiększeń. Wszystkie powyższe badania przeprowadzone zostały głównie dla kolektorów płyty dodatniej - Pb100/RVC i Pb80/Cu20/RVC, dla innych modyfikacji (Pb130/RVC, Pb80/Cu50/RVC, Pb120/Cu20/RVC, Pb40/Cu20/RVC) tylko niektóre z nich. Ogólnie można stwierdzić, że przeprowadzone prace stanowiły praktyczne

rozwiniecie badań przeprowadzonych w poprzednim rozdziale 6. Zostało to szczegółowo omówione w podsumowaniu rozdziału 7.

Całą pracę kończą Wnioski. Cel pracy jakim była ocena skutków zastosowania warstwy miedzi w porównaniu do kolektorów węglowych niemodyfikowanych lub modyfikowanych jedynie ołowiem oraz zbadanie możliwości zastosowania takiego kolektora w eksperymentalnym ogniwie kwasowo-ołowiowym został zrealizowany. Zostało to wykazane w postaci kilkunastu szczegółowych wniosków. W pierwszym z nich Autor stwierdza, że opracowana metoda nanoszenia miedzi na powierzchnię usieciowanego węgla szklanego pozwala uzyskiwać lite, szczelne powłoki miedziane będące dobrą podwarstwą do osadzania dalszych powłok metalicznych. Dalsze wnioski poświęcone są poszczególnym zagadnieniom stanowiącym przedmiot przeprowadzonych w pracy badań. Ostatni stanowi ich podsumowanie: zastosowanie usieciowanych kolektorów węglowych z dodatkową modyfikacją miedzią korzystnie wpływa na właściwości elektrod akumulatorowych. Można tu wymienić poprawę takich podstawowych parametrów akumulatora, jak: przewodnictwo elektryczne w objętości płyt, sprawność i szybkość ładowania akumulatora czy odporność cykliczną zwłaszcza w odniesieniu do płyty ujemnej.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag.

W bibliografii ok. 80% cytowanych prac pochodzi sprzed 10 lat. W przypadku części pozycji jest to usprawiedliwione.

W bibliografii w pozycji [95] P. Krawczyk, *Sieci energetyczne*, 146/147, 19-24 – nie jest podane, z którego roku jest ta publikacja? W pozycji [131] A. Kirchev i in..., rok nie jest w nawiasie jak w przypadku wszystkich innych artykułów, a za to w nawiasie nieprawidłowo podany jest tom. W całej bibliografii konsekwentnie nazwy czasopism pisane są kursywą, natomiast w pozycjach [145] i [149] tak nie jest.

W bibliografii brakuje pozycji K. Wróbel, A. Czerwiński, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 8927-8937, a w pracy doktorskiej np. rys. 40 (str. 90) – $G=f(d)$ jest dokładnie rysunkiem 7 z tego artykułu.

Dlaczego dla kolektora prądu płyty dodatniej Pb40/Cu20/RVC wyznaczona została jedynie krzywa formacji badanego ogniwa i nie przeprowadzono żadnego innego badania, tymczasem dla innych kolektorów o innych grubościach i składach warstw metalicznych (np. Pb80/Cu50/RVC czy Pb120/Cu20/RVC) przeprowadzone były przynajmniej trzy różne

badania. Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości rozprawy.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w dziedzinie nauki inżynieria chemiczna całkowicie spełnia warunki ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669). Autor jasno określił zagadnienia naukowe, które stanowiły cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacząco poszerzają dotychczasowy stan wiedzy w dziedzinie elektrochemicznych źródeł prądu i systemów magazynowania energii. Na podkreślenie zasługuje zrealizowanie obszernego programu badawczego i staranne wykonanie dużej liczby (89) rysunków (schematów, wykresów, fotografii). Zwracam się więc do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgr Kamila Wróbla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam, że ze względu na istotne elementy nowości naukowej, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny program badawczy, przejrzysty sposób opracowania dużej liczby uzyskanych wyników oraz ich znaczenie praktyczne praca zasługuje na wyróżnienie. Na podkreślenie zasługuje bogaty dorobek publikacyjny Autora rozprawy, szczególnie dziewięć publikacji, w tym dwa artykuły o dość wysokiej wartości IF: Journal of Solid State Electrochemistry. W większości z nich mgr Kamil Wróbel występuje na pierwszym lub drugim miejscu wśród współautorów. Do istotnych osiągnięć należy także zaliczyć dwa patenty i 3 zgłoszenia patentowe oraz udział w 8 projektach badawczych, a także współautorstwo w czterech referatach konferencyjnych (w tym raz jako wygłaszający) i 14 posterach. Jest to duży pod względem ilościowym i wartościowy pod względem merytorycznym dorobek.

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski