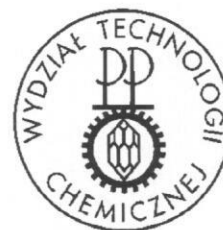




Dr hab. inż. Grzegorz Łota

Politechnika Poznańska
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
Berdychowo 4, 60-965 Poznań
T: +48 61 665 21 59 F: ++48 61 665 25 71
E - mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl



Poznań, 10.06.2018 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej

„Niegrafityzujące materiały węglowe jako anoda ogniwa litowo-jonowego”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Jacka Machnikowskiego oraz Pana dr. inż. Krzysztofa Kierzka. Tematyka dysertacji dotyczy wytworzenia i zastosowania niegrafityzujących materiałów węglowych jako materiału elektrodowego w ogniwach litowo – jonowych. Poszukiwanie nowych materiałów elektrodowych w celu zwiększenia pojemności grawimetrycznej przy jednoczesnym zwiększeniu pojemności wolumetrycznej, jest jednym z ważniejszych zadań związanych z rozwojem współczesnych chemicznych źródeł prądu. Miniaturyzacja elektroniki przenośnej, a także przemysł motoryzacyjny idący w kierunku samochodów o zasilaniu hybrydowym lub elektrycznym, wymusił w ostatnich trzech dekadach gwałtowny rozwój chemicznych źródeł prądu, a w szczególności ogniwo litowo – jonowych. Dlatego też, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska znakomicie mieści się tematycznie w tym nurcie i jest ważna ze względów poznawczych jak i również praktycznych. Uważam, że podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna i powinna być kontynuowana. Warto dodać, że badania nad poszukiwaniem nowych

materiałów węglowych jako potencjalnych elektrod w chemicznych źródłach prądu są od lat prowadzone na światowym poziomie w Zespole profesora Jacka Machnikowskiego.

Rozprawa została przedłożona w formie opracowanego maszynopisu i jest napisana w sposób tradycyjny. Obejmuje 171 stron maszynopisu, 82 rysunki i zdjęcia oraz 41 tabel. Spis literatury zawiera 253 pozycje. Praca doktorska Pani Aleksandry Piotrowskiej składa się z wstępu (2 strony), części – przegląd literaturowy (53 strony), części – zakres i metodyka badań (13 stron), części zawierającej wyniki badań i ich dyskusję (70 stron), wniosków (2 strony) oraz spisu literatury. Część literaturowa i część eksperymentalna została przedzielona jednostronicowym rozdziałem pt. Cel pracy. Dodatkowo Autorka zamieściła dorobek naukowy w postaci informacji o publikacjach, w których jest współautorem, udziale w konferencjach naukowych oraz udziale w projektach badawczych.

W części literaturowej Autorka, w pierwszym podrozdziale opisała elektrochemiczne systemy magazynujące energię elektryczną. Porównała w nim zasadę działania ogniwa galwanicznego z kondensatorem elektrochemicznym. Następnie opisała podstawowe pierwotne oraz wtórne chemiczne źródła prądu. W drugim podrozdziale Pani Aleksandra Piotrowska przedstawiła dokładniej budowę i zasadę działania jednego z najważniejszych współczesnych elektrochemicznych magazynów energii jakim są ogniwa litowo – jonowe. Kolejnym podrozdział dotyczył opisu materiałów węglowych, w którym Autorka opisała klasyfikację materiałów węglowych, rolę surowca w procesie karbonizacji, a na końcu przedstawiała strukturę i właściwości niegrafityzujących materiałów węglowych. Ostatnim podrozdziałem części literaturowej były niegrafityzujące materiały węglowe jako materiał elektrodowy do budowy ogniwa litowo – jonowego. Przedstawiony został mechanizm insercji/deinsercji litu w różne materiały węglowe. Następnie Autorka opisała pojemność nieodwracalną związaną z tzw. tworzeniem warstwy pasywnej SEI oraz blokowaniem litu w defektach strukturalnych. W ostatniej części podrozdziału zostały opisane potencjalne

metody ograniczania pojemności nieodwracalnej związanej z insercją/deinsercją litu w materiały węglowe niegrafityzujące. Należy zwrócić szczególną uwagę, że cytowana literatura stanowi aktualną wiedzę na temat podjętego problemu oraz świadczy o dobrej znajomości literatury przedmiotu przez Doktorantkę. Pomimo tego w tej części znalazło się kilka nieścisłości, które Pani mgr inż. Piotrowska powinna sprecyzować.

Autorka bardzo często w dysertacji używa słowa bateria (np. str. 8 „Tradycyjne baterie, np. kwasowo – ołowiowe...”, str. 30 „Działanie baterii litowo – jonowych...” itd.). Czym Doktorantka tłumaczy użycie tego słowa? Czy jest to kalka językowa z języka angielskiego? To samo dotyczy używania zamiennie słów interkalacja/insercja oraz deinterkalacja/deinsecja. Czy te procesy są sobie równoważne i czy mogą być używane zamiennie? Pani Piotrowska powinna wytłumaczyć różnicę między napięciem, a potencjałem. Także w tym przypadku te dwa określenia są używane zamiennie (np. str. 9 „...natomiast ładowanie/rozładowanie ogniwa zachodzi przy zachowaniu niemal stałego potencjału.”). Kolejną kwestią wymagającą uwagi jest wytłumaczenie różnicy między kondensatorem hybrydowym, a kondensatorem litowo – jonowym (str. 8). Na str. 11 Autorka pisze „Źródłem pseudopojemności może być aktywny w reakcjach redox wodny roztwór elektrolitu.”, czy tylko? To samo dotyczy pojemności kondensatorów (str. 11 „...najczęściej nie przekracza 100-200 F/g...”). Mimo wszystko wydaje się, że dość spora grupa materiałów elektrodowych posiada znacznie większą pojemność, a także układów z odpowiednim elektrolitem. Recenzent nie zgadza się z informacją dotyczącą akumulatorów kwasowo - ołowiowych (str. 14 „Obecnie odchodzi się od użytkowania tego typu akumulatorów z powodu zanieczyszczenia środowiska ołowiem...”). Każdy kto zajmuje się profesjonalnie chemicznymi źródłami prądu wie, że ogniwa kwasowo – ołowiowe są i będą produkowane przez co najmniej 30 lat. Obecnie produkcja tych ogniw jest większa niż ogniw litowo – jonowych. Oczywiście kwota jeżeli chodzi o sprzedaż jest wyższa dla rynku ogniw litowo – jonowych. Zainteresowanie akumulatorami kwasowo - ołowiowymi wynika poza ceną

przede wszystkim z tego, że są to ogniwa które można poddać prawie w 100% recyklingowi bez ponoszenia dużych kosztów, czego nie można powiedzieć o ogniwach litowo – jonowych. Następny problem dotyczy akumulatorów niklowo – kadmowych (str. 14 „Akumulatory Ni-Cd cechują się możliwością szybkiego naładowania...”). Typowy czas ładowania dla tego układu to 16 godzin, czy to „szybko” – pojęcie względne. Kolejnym aspektem budzącym pewne uwagi są reakcje zachodzące na elektrodzie dodatniej i ujemnej w ogniwie litowo – jonowym (str. 20). Czy poprawne jest stosowanie słowa „katoda” dla elektrody dodatniej w procesie ładowania i anoda dla elektrody ujemnej w tym samym procesie? Na str. 21 i 22 przy opisie materiałów katodowych wykorzystywanych do budowy ogniwa litowo – jonowego Doktorantka pisze: „Ich stosowanie stwarza jednak pewne problemy dotyczące bezpieczeństwa używania baterii z powodu zbyt wysokiego potencjału katodowego, momentami wykraczającego poza 4,3 V względem Li/Li+.” Czy na pewno to jest problem, że materiał katodowy może pracować przy potencjale znacznie przekraczającym 4,2 V względem Li/Li+? Na str. 25 pojawia się przejęzyczenie „...warstwa pasywna SiE...” oraz brak wytłumaczenia skrótów tj.: PVDF, SBR czy CMC. Na str. 48 pojawia się odwrotny zapis „...związku interkalacyjnego C₆Li...”. Dość często w pracy zdarza się brak względem jakiej elektrody wyznaczony został potencjał elektrody badanej np. str. 59 („...przy potencjale ~0,1V, co tłumaczone...”). Podsumowując część teoretyczną uważam, że została napisana w sposób przemyślany z małymi wyjątkami. Jedynym brakującym tematem według opinii recenzenta jest brak podrozdziału dotyczącego recyklingu ogniw litowo – jonowych. Mimo to mam nadzieję, że Doktorantka przedstawi w czasie publicznej obrony w kilku zdaniach rynek recyklingu dotyczący ogniw litowo – jonowych. Pomimo powyższych uwag, uważam, że część literaturowa rozprawy została opracowana przez Doktorantkę dobrze. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału widać, że mgr inż. Aleksandra Piotrowska jest w tematyce dotyczącej produkcji materiałów do zastosowania w ogniwach litowo – jonowych dobrze zorientowana. Na

uwagę zasługuje szeroki zakres cytowanej przez Autorkę literatury. Stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, a więc stanowią integralną część rozprawy.

Część doświadczalna podzielona jest na dwa rozdziały. W pierwszym rozdziale Doktorantka opisała zakres i metodykę badań dotyczącą użycia surowców do wytwarzania niegrafityzujących materiałów węglowych. Następnie opisała metodologię otrzymywania węgla niegrafityzujących, badania fizykochemiczne, które zostały użyte do interpretacji wytworzonych materiałów węglowych. W ostatniej części Pani Piotrowska podjęła się opisu badań elektrochemicznych stosowanych w celu określenia przydatności wytworzonych materiałów węglowych jako potencjalnych materiałów elektrodowych w ogniwie litowo – jonowym. Kolejnym rozdziałem w części doświadczalnej były „Wyniki badania i dyskusja”. W tej części Doktorantka w kilku podrozdziałach dokonała oceny fizykochemicznej oraz elektrochemicznej koksów otrzymanych z prekursorów syntetycznych oraz naturalnych. Następnie przedstawiono materiały węglowe otrzymane z utlenionego paku stosując modyfikację warunków utleniania i temperatury karbonizacji paku oraz osadzanie węgla pirolitycznego z fazy gazowej. Kolejnym podrozdziałem było zastosowanie materiałów węglowych otrzymanych z poli(alkoholu furfurylowego). Kolejny podrozdział dotyczył optymalizacji warunków prowadzenia badań elektrochemicznych w celu skrócenia tych badań przy jednoczesnym zachowaniu parametrów pojemnościowych materiału. Ostatnie dwa podrozdziały dotyczyły wykorzystania materiału węglowego otrzymanego z poliakrylonitrylu oraz koks otrzymanego z celulozy. Praca doświadczalna została wykonana na wysokim poziomie, o czy świadczy ilość otrzymanych materiałów węglowych, które zostały poddane szczegółowym badaniom fizykochemicznym, a następnie elektrochemicznym. Pomimo tego w tej części znalazło się kilka nieścisłości, które Pani mgr inż. Piotrowska powinna doprecyzować.

W pracy opisane są badania TEM (str. 67). Niestety w dalszej części pracy ich nie ma. Czy chodziło tutaj o badania SEM? Kolejna niejasność związana jest z analizą składu elementarnego materiałów węglowych. Doktorantka informuje, że analiza CHNS była wykonywana na jednym analizatorze, zaś zawartości tlenu w ośrodku PAN w Łodzi. Czy analiza zawartości tlenu była przeprowadzona dla wszystkich próbek w ośrodku w Łodzi? Jeżeli tak, to nasuwa się pytanie: Czy faktycznie suma składu elementarnego dla CHNSO dawała 100%? Następne pytanie związane jest z badaniami elektrochemicznymi. Dlaczego Autorka uważa, że w badaniach w półogniwie lit pełnił rolę katody? Poza tym dość trudno uważać układ 2 elektrodowy (typu coin cell) jako układ do badań półogniwa. W układzie półogniwa mamy do czynienia z elektrodą badaną, pomocniczą oraz odniesienia. Ten układ jest quasi półogniwem, ponieważ lit jest zarazem elektrodą pomocniczą i odniesienia. Dodatkowo Doktorantka na str. 72 informuje: „Standardowy test polegał na jego rozładowaniu, w czasie którego zachodzi insercja jonów litu w materiale węglowym przy malejącej różnicy potencjałów z ok. 2 V do wartości granicznej ustalonej na 5 mV, a następnie wykonaniu pełnych cykli ładowania do potencjału 1,5 V i rozładowaniu do 5 mV względem Li/Li⁺”. Jest to błąd metodologiczny, ponieważ podczas insercji litu w strukturę materiału węglowego nie mamy do czynienia z procesem wyładowania tylko z procesem ładowania – Autorka sama o tym pisze w dysertacji na str. 20. To wprowadza w błąd, który jest powtarzany w dalszej części pracy. I tak przy dwuetapowym procesie insercji litu w strukturę materiału węglowego Pani Piotrowska informuje również, że jest to proces rozładowania (str. 73). Dlatego też, Doktorantka proszona jest o przedstawienie w czasie publicznej obrony informacji na temat reakcji zachodzących na anodzie i katodzie w ogniwie galwanicznym i elektrolizerze. Minusem pracy jest także brak wykresów $U, E=f(t)$ dla pełnych ogniw, w których kontrolowano pracę elektrody dodatniej i ujemnej względem Li/Li⁺. Dodatkowo w pracy zabrakło informacji w jakim przedziale napięciowym były prowadzone badania dwuelektrodowe. Dodatkowo na rysunkach od 77

do 81 pojawiło się sformułowanie „Okno potencjałowe anody” jest to kalka z języka angielskiego. W języku polskim występuje „przedział potencjałowy”. Na rys. 82 wkradł się mały błąd Autorka opisuje oś rzędnych jako „Pojemność grawimetryczna, mAh”, która powinna być w „mAh/g”. Podsumowując część doświadczalną rozprawy uważam, że została opracowana przez Doktorantkę dobrze. Spośród licznej grupy materiałów węglowych niegrafityzujących wytworzonych przez Autorkę udało się wybrać trzy koksy otrzymane z celulozy, surowego i utlenionego poliakrylonitrylu, które zastosowane jako materiał anodowy w ogniwie litowo – jonowym potwierdziły, że jest to obiecujący i alternatywny w stosunku do grafitu materiał.

Pomimo powyższych uwag wynikających z nietrafionych określeń, które mają charakter dyskusyjny należy podkreślić znaczenie uzyskanych wyników. Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową wyników, pracę oceniam pozytywnie. Ponadto, większość otrzymanych wyników została opublikowana, a Pani mgr inż. Aleksandra Piotrowska jest współautorem trzech publikacji naukowych z tzw. listy filadelfijskiej. Należy zaznaczyć, że Doktorantka brała udział w konferencjach krajowych oraz międzynarodowych, a na jednej z międzynarodowych konferencji w Austrii została nagrodzona I nagrodą za najlepszą prezentację plakatu. Dodatkowo uczestniczyła jako wykonawca w dwóch projektach finansowanych z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego oraz przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Dlatego też, stwierdzam z pełnym przekonaniem, że Pani mgr inż. Aleksandra Piotrowska jest przygotowana do dalszej pracy naukowej oraz, że recenzowana rozprawa w pełni spełnia kryteria ustawowe i powinna być procedowana w dalszych etapach postępowania przewodu doktorskiego i uzyskania stopnia naukowego doktora w dziedzinie nauki techniczne, dyscyplinie technologia chemiczna (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki – Dz. U. nr 65 poz. 595 ze zmianami). Z tej racji, zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą.

