



Poznań, 04.06.2018 r.

Prof. zw. dr hab. Robert Pietrzak
Pracownia Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1581
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej

pt.: „Niegrafityzujące materiały węglowe jako anoda ogniwa litowo-jonowego”

Podstawa: uchwała Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej i pismo Prodziekana ds. Nauki Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dnia 18 kwietnia 2018 r.

Podstawa prawna: rozporządzeniem MNiSW z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami).

Cel i zakres pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej została zrealizowana w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Jacka Machnikowskiego. Promotorem pomocniczym pracy był dr inż. Krzysztof Kierzek. Recenzowana rozprawa dotyczy otrzymywania niegrafityzującego materiału węglowego z łatwo dostępnych i niedrogich prekursorów naturalnych i syntetycznych, modyfikacji i charakterystyki otrzymanych materiałów, a następnie możliwości zastosowania ich jako aktywnego składnika anody ogniwa litowo-jonowego.

Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar zarówno technologii otrzymywania materiałów węglowych jak i elektrochemii, i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora, a dotyczących otrzymywania i zastosowania materiałów węglowych w nowoczesnych systemach magazynowania energii, (adsorbenty metanu i wodoru), elektrodach kondensatorów elektrochemicznych czy jako anody ogniwa litowo-jonowego.

Przedmiot pracy doktorskiej jest interesujący, ponieważ dotyczy bardzo istotnego aspektu i to zarówno z punktu naukowego jak i technologicznego i elektrochemicznego, a mianowicie znalezienia odpowiedniego surowca do otrzymywania niegrafityzującego materiału węglowego, który z powodzeniem może zostać zastosowany jako anoda w ogniwie litowo-jonowym.

Ciągle zmniejszające się zasoby nieodnawialnych nośników energii oraz wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, będący efektem ich przetwórstwa i spalania, uzasadniają poszukiwanie nowych i ekologicznych źródeł energii. Jednym z bardziej atrakcyjnych rozwiązań jest wykorzystanie elektrochemicznych sposobów magazynowania energii elektrycznej. Energia może być magazynowana na dwa sposoby: (i) pośrednio - jako energia chemiczna w bateriach oraz (ii) bezpośrednio - w sposób elektrostatyczny, czyli w postaci ładunków dodatnich i ujemnych zgromadzonych w kondensatorach elektrochemicznych. Niestety mimo, iż spośród bardzo wielu znanych systemów elektrochemicznych które potrafią i są zdolne zarówno magazynować energię chemiczną jak i przetwarzać ją na energię elektryczną tylko nieliczna ich grupa spełnia wymagania dzięki którym może być wykorzystywana na skalę komercyjną. Przeszkodę stanowią tutaj przede wszystkim wysokie koszty produkcji oraz trwałość i efektywność tych systemów.

Różnice w budowie pomiędzy kondensatorem elektrochemicznym a ogniwem galwanicznym, pomimo, iż oba te układy składają się z dwóch elektrod zanurzonych w elektrolicie oddzielonym porowatą membraną, dotyczą materiałów stosowanych do budowy elektrod oraz mechanizmu gromadzenia ładunku. W ogniwach katoda i anoda są różne pod względem chemicznym, a ładowanie/rozładowanie zachodzi przy zachowaniu

niemal stałego potencjału. Od momentu konstrukcji pierwszego ogniwa przez Alessandro Volta w 1800 roku cały czas trwały i trwają prace mające na celu udoskonaleniem jego pracy. Wśród wielu typów ogniw elektrochemicznych szczególną i dużą grupę stanowią ogniwa litowe, a przełom w ich technologii spowodowała w roku 1991 firm Sony wprowadzając na rynek ogniwo litowo-jonowe. Działanie tego ogniwa polega na odwracalnej interkalacji/deinterkalacji litu w materiale anody, którym jest materiał węglowy – zazwyczaj grafit. Stosowanie grafitu oprócz wielu zalet posiada również wady do których należy zaliczyć: niewielką moc oraz umiarkowana zdolność elektrochemicznej akumulacji litu. W związku z tym obecnie prowadzone badania skupione są w dużej mierze na otrzymaniu materiału węglowego, który charakteryzowałby się podobną jak grafit sprawnością jednak większą pojemnością. Ciągłe podejmowane są próby otrzymania nowych i ulepszenia już istniejących materiałów węglowych, którymi można by zastąpić grafit i jednocześnie zwiększyć pojemność anody. Jednymi z takich obiecujących materiałów wydają się być materiały typu koksów o niskim stopniu uporządkowania czyli tzw. „hard carbons”. Zastosowanie niegrafityzujący materiałów węglowych, otrzymywanych dodatkowo z niedrogich i łatwo dostępnych surowców naturalnych i syntetycznych wydaje się być bardzo dobrym kierunkiem badań.

Powyższe fakty potwierdzają zasadność tematu podjętego i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej.

Ocena układu rozprawy

Przedstawiona rozprawa jest opracowaniem liczącym 171 stron, zawierającym 82 rysunki oraz 41 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich i podzielona jest na rozdziały:

- wstęp (2 strony)
- przegląd literatury (53 strony)
- cel pracy (1 strona)

- zakres i metodyka pracy (13 stron)
- wyniki badań i dyskusja (70 stron)
- wnioski (2 strony)
- bibliografia (253 pozycje literaturowe).

Praca doktorska mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej zakończona jest spisem Jej całkowitego dorobku naukowego.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawę doktorską mgr inż. Aleksandra Piotrowska rozpoczęła od zwięzłego wstępu wprowadzającego w przedstawioną tematykę i uzasadniającego celowość i kierunek podjętych badań.

Część literaturową mgr inż. Aleksandra Piotrowska rozpoczęła od przedstawienia informacji dotyczących elektrochemicznych systemów magazynowania energii. W jasny i zwięzły sposób przedstawiła różnice pomiędzy ogniwami a kondensatorami elektrochemicznymi oraz przedstawiła rozwój technologii ogniw elektrochemicznych. Następnie omówiła dokładnie budowę, zasadę działania oraz perspektywy rozwoju ogniw litowo-jonowych. Następny podrozdział Doktorantka poświęciła omówieniu materiałom węglowym. Uwzględniła zarówno klasyfikację materiałów węglowych, rolę prekursora w procesie karbonizacji jak i dokładną charakterystykę i właściwości niegrafityzujących materiałów węglowych. Ostatni fragment części teoretycznej mgr inż. Aleksandra Piotrowska poświęciła zastosowaniu niegrafityzujących materiałów węglowych jako anody ogniwa litowo-jonowego.

Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy podrozdziały oparte na bardzo wielu pracach naukowych (242 pozycje).

W kolejnym rozdziale dysertacji mgr inż. Aleksandra Piotrowska przedstawiła główny cel pracy, który sformułowała w sposób jasny i wyczerpujący.

Część eksperymentalną Doktorantka rozpoczęła od określenia zakresu i etapów przeprowadzonych badań, następnie przybliżyła stosowane w pracy prekursory oraz sposoby otrzymywania oraz modyfikacji niegrafityzujących materiałów węglowych. Na koniec tej części przybliżyła badania fizykochemiczne i elektrochemiczne jakie stosowała i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów.

Rozdział „Wyniki badań i dyskusja” mgr inż. Aleksandra Piotrowska rozpoczęła od podrozdziału, w którym porównała koksy otrzymane na bazie zastosowanych w pracy prekursorów czyli syntetycznych i naturalnych polimerów (poliakrylonitryl, poli(tereftalan etylenu), poli(alkohol furfurylowy), żywica fenolowo-formaldehidowa typu NOVOLAK, lignina, celuloza) oraz utlenionego paku węglowego. Omówiła skład chemiczny otrzymanych koksów oraz na podstawie badań struktury porowatej metodą sorpcji N_2 i CO_2 oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) ich właściwości fizykochemiczne. Omawiane materiały poddała także badaniom elektrochemicznym w standardowych warunkach ładowania/rozładowania półogniwa. W kolejnym podrozdziale skupiła się na optymalizacji właściwości fizykochemicznych, a tym samym zdolności do elektrochemicznej akumulacji litu niegrafityzującego koksu z utlenionego paku z oleju antracytowego. Przedstawiła i omówiła badania obejmujące modyfikację warunków utleniania i temperatury karbonizacji paku oraz osadzanie węgla pirolitycznego (CVD) i łagodne zgazowanie koksu oraz pomiary elektrochemiczne. W kolejnym podrozdziale scharakteryzowała materiały anodowe otrzymane z poli(alkoholu furfurylowego). Omówiła wpływ temperatury karbonizacji tego prekursora oraz modyfikacji otrzymanego koksu na jego właściwości jako materiału anodowego. W kolejnym podrozdziale mgr inż. Aleksandra Piotrowska przedstawiła i omówiła optymalizację warunków prądowo-napięciowych ładowania/rozładowania anody. Określiła wpływ zwiększenia gęstości prądu ładowania i rozładowania w procesie jednoetapowym oraz zastosowania w różnych wariantach dwuetapowej procedury rozładowania na proces insercji/deinsercji litu. Kolejne dwa podrozdziały Doktorantka poświęciła dokładnemu omówieniu i scharakteryzowaniu koksów otrzymanych z poliakrylonitrylu oraz celulozy jako potencjalnych materiałów anodowy. W ostatnim

podrozdziale tej części pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandra Piotrowska omówiła testy elektrochemiczne, najbardziej perspektywicznych, otrzymanych podczas realizacji pracy materiałów anodowych, w pełnym ogniwie litowo-jonowym z handlową katodą tlenkową. Badania zostały przeprowadzone w układzie pomiarowym Swagelok w konfiguracji 3-elektrodowej.

Podsumowując ten rozdział rozprawy doktorskiej należy powiedzieć, że został on dobrze zaplanowany i przedstawiony w sposób czytelny oraz zrozumiany dla czytelnika, a przedstawione podrozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Na szczególną uwagę i słowa uznania zasługuje również umieszczenie na zakończenie każdego z podrozdziałów krótkiego podsumowania, reasumującego otrzymane w nim rezultaty.

Na zakończenie rozprawy Doktorantka zamieściła najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej zaliczam przede wszystkim:

1. Wykazanie, że łatwo dostępne i niedrogie prekursor naturalne i syntetyczne poddane obróbce termicznej oraz odpowiednim modyfikacjom mogą zostać zastosowane jako, alternatywny dla grafitu, materiał anodowy ogniwa litowo-jonowego.
oraz
2. Dowiedzenie, że osadzanie węgla pirolitycznego w procesie CVD (metan, 830°C), na koksach otrzymanych z badanych prekursorów, powoduje stopniowe zmniejszanie pojemności nieodwracalnej materiału oraz histerezy potencjałowej pomiędzy rozładowaniem a ładowaniem.

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W recenzowanej

pracy, jest ich niewiele, jednak te, które zwróciły moją uwagę podczas czytania dysertacji są następujące:

- szkoda, że Autorka nie umieściła na początku lub końcu dysertacji streszczenia pracy, które stanowiłoby pewną klamrę łączącą ją w zamkniętą całość.
- praca napisana jest w języku polskim, więc wszystkie rysunki, a przede wszystkim informacje i opisy na nich umieszczone, powinny być również w języku polskim.
- jeżeli ilość odnośników literaturowych umieszczonych w jednym nawiasie jest większa niż 2, a ich numeracja następuje po sobie, to nie powinno wypisywać się wszystkich tylko pierwszy i ostatni np. nie [32, 33, 34, 35, 36, 37] tylko [32-37] itd.
- str. 25 – warstwa pasywacyjna ma skrót SEI z *ang. solid electrolyte interface*, a nie SIE, poza tym wytłumaczenie tego powinno znaleźć się na tej stronie, w momencie kiedy pojawia się pierwsza informacja o niej, a nie dopiero na str. 29.
- str. 35 – zdanie: „*Podstawową metodą wytwarzania materiałów węglowych w skali masowej są procesy rozkładu termicznego – pirolizy i/lub karbonizacji różnego typu substancji....*” – czy Doktorantka mogłaby skomentować to zdanie i wyjaśnić czym jest dla niej proces pirolizy a czym karbonizacji i jaka według niej jest różnica między nimi?
- str. 65 podpis pod Rys. 24 „*Warianty narostu temperatury w procesach utleniania paku*” – dla mnie przedstawione narosty są wszędzie takie same, różnica jest tylko w przypadku próbki Pox1 w temperaturze końcowej pierwszego etapu (ale szybkość narostu jest taka sama jak w pozostałych przypadkach). Pozostałe różnice jakie występują dotyczą tylko czasu termostatowania próbek po osiągnięciu żądanej temperatury (i to tylko w dwóch miejscach) – czy doktorantka może to wyjaśnić?
- w całej pracy powinno stosować się konsekwentnie te same jednostki, a nie na rysunkach K a w tekście C.
- str. 65 – co Autorka rozumie przez sformułowanie „atmosfera ochronna” w zdaniu dotyczącym przebiegu procesu karbonizacji „*Temperaturę końcową utrzymywano przez 2h, po czym próbkę studzono w atmosferze ochronnej*”.

- jakich procentów używa doktorantka przedstawiając wyniki składu pierwiastkowego?
np.: w tabeli 2 są same „%”, w tabeli 7 przy zawartości tlenu „% mas.”, natomiast w tabeli 28 „wt.%” (jeżeli już to powinno być % wag. a nie skrót angielski)
- wartości powierzchni właściwej S_{BET} powinny być podawane jako liczby całkowite (a nie po przecinku - Tab.3), poza tym wielkość powierzchni wynosząca 2,9 m²/g jest mniejsza niż błąd wynikający z metody pomiarowej.
- str. 92 – zamiast „Tabela 10” powinno być „Tabela 11”.
- str.105 – zdanie „...wykonano badania wpływu osadzania węgla pirolitycznego w porach materiału (CVD) oraz aktywacji do ubytku masy 7%...”

oraz

str. 110 – zdanie „Aktywacja PFA-100 do ubytku masy 7% zdecydowanie negatywnie wpływa...”

Na jakiej podstawie Autorka pisze o 7% ubytku masy, gdzie przedstawione są te dane i do jakich wyników należy się odnieść?

- str.120 – zdanie „...koks otrzymany w 1000°Cz surowego PAN-100” wydaje mi się, że zamiast „PAN-100” powinno być „PAN”.
- str. 131 – jaka jest wydajność procesu otrzymywania koksów z celulozy?

Powyższe uwagi i zapytania nie zmniejszają wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Napisana jest starannie, poprawnym językiem, czyta się ją z zainteresowaniem, a ilość sformułowań żargonowych oraz tzw. „literówek” jest niewielka biorąc pod uwagę ilość przedstawionego materiału.

Wniosek końcowy:

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej zgodnie z rozporządzeniem MNiSW z dnia 15 stycznia 2004 (Dz. U. z 2004 r., nr 15 poz. 128 z późniejszymi zmianami) oraz art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz.595



z późniejszymi zmianami) w pełni odpowiada wymogom określonym przez wyżej wymienione ustawy. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Aleksandry Piotrowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.