



Prof. dr hab. inż. Grzegorz Lota
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, tel. +48 61 665 2158
e-mail: grzegorz.lota@put.poznan.pl

Poznań, 31.08.2025 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. inż. Denisa Kopca

„Synthesis and characterization of carbon cathode materials for secondary lithium-oxygen cells”

wykonanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej
pod kierunkiem
dr. hab. inż. Krzysztofa Kierzka, prof. P.Wr.

Wstęp

Magazynowanie energii elektrycznej jest jednym z kluczowych problemów, które współczesna nauka i technologia muszą rozwiązać, aby sprostać wyzwaniom transformacji energetycznej. Coraz większy udział odnawialnych źródeł energii w miksie energetycznym powoduje konieczność opracowania nowych systemów magazynowania energii, które pozwolą na stabilne i wydajne korzystanie z niestabilnych źródeł, takich jak energia wiatrowa czy słoneczna. Równolegle rozwój elektromobilności stawia wymagania wobec akumulatorów, które muszą charakteryzować się wysoką gęstością energii, długą żywotnością, bezpieczeństwem i niskim kosztem produkcji. Obecnie dominujące na rynku ogniwa litowo-jonowe, mimo sukcesu komercyjnego, zbliżają się do granic swoich możliwości technologicznych i nie są w stanie sprostać wszystkim wymaganiom przyszłości.

Wśród nowych koncepcji szczególne miejsce zajmują baterie litowo–powietrzne/tlenowe, które teoretycznie mogą osiągnąć gęstość energii przewyższającą 3000 Wh/kg, co stawia je w pozycji bezpośrednich konkurentów dla paliw kopalnych pod względem stosunku masy do energii. Jednak potencjał ten pozostaje na razie w dużej mierze nieosiągalny ze względu na poważne problemy praktyczne związane z niestabilnością elektrolitów, powstawaniem produktów ubocznych, degradacją elektrod, a przede wszystkim brakiem odpowiednich materiałów katodowych, które mogłyby zapewnić stabilność i cykliczność pracy takich ogniw.

Na tym tle rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Denisa Kopca pt. „Synthesis and characterization of carbon cathode materials for secondary lithium-oxygen cells” podejmuje temat niezwykle aktualny i ważny. Autor koncentruje się na syntezie i charakterystyce nowych materiałów węglowych, które mogą pełnić rolę katod w ogniwach litowo–tlenowych. Wybór ten jest bardzo trafny, ponieważ węgiel, ze względu na swoje przewodnictwo, strukturę porowatą i możliwość modyfikacji powierzchni, od lat jest uznawany za podstawowy materiał katodowy w tego typu układach.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa została przedłożona w tradycyjnej formie monografii i obejmuje 155 stron manuskryptu, uzupełnionych o 61 rysunków i 32 tabele oraz 234 pozycje literaturowe. Praca doktorska Pana Denisa Kopca składa się z spisu treści, spisu tabel i rysunków, wprowadzenia, części literaturowej, części doświadczalnej, podsumowania oraz spisu literatury wykorzystanej w dysertacji. Struktura pracy jest przejrzysta i klasyczna.

Na samym początku części literaturowej Autor wykazuje się bardzo dobrą znajomością światowego dorobku w dziedzinie chemicznych źródeł prądu, omawia rozwój technologii od klasycznych ogniw kwasowo–ołówowych po współczesne systemy litowo–jonowe, a następnie skupia się

na ogniwach metal-powietrze oraz lit-tlen. Szczegółowo opisuje mechanizmy reakcji redukcji i wydzielania tlenu, wskazuje na problemy związane z powstawaniem niepożądanych produktów, takich jak węglan litu oraz analizuje rolę materiałów katodowych w kształtowaniu właściwości elektrochemicznych ogniw. Bardzo istotne jest obszerne omówienie znaczenia porowatości (mikro- i mezoporów) materiałów węglowych, a także wpływu heteroatomów, zwłaszcza azotu, na aktywność katalityczną. W ten sposób Autor nie tylko streścił istniejącą wiedzę, ale również przygotował solidne podstawy dla własnych badań.

Cele pracy zostały sformułowane jasno i logicznie. Doktorant założył, że synteza i szczegółowa charakterystyka kilku typów materiałów węglowych – nanowłókien (CNF), węgla aktywnych (AC), kompozytów CNF/AC i aerożeli węglowych pozwoli na określenie ich przydatności jako materiału katodowego w ogniwie Li-O₂. Dodatkowo celem było zbadanie wpływu temperatury syntezy, rodzaju katalizatora, sposobu wzbogacania materiałów węglowych w azot, rozwinięcia powierzchni właściwej, porowatości oraz przewodnictwa elektrycznego materiałów węglowych. Doktorant także, chciał sprawdzić, czy kompozyty i aerozele, jako materiały bardziej złożone, mogą stanowić alternatywę dla klasycznych elektrod proszkowych. Cele te zostały zrealizowane konsekwentnie, a przeprowadzone badania pozwoliły na uzyskanie wartościowych wniosków.

Część eksperymentalna stanowi ważny element pracy i jednocześnie świadczy o dużej samodzielności badawczej Doktoranta. Pan Kopiec samodzielnie wykonał większość badań od syntezy katalizatorów do produkcji materiałów węglowych, przez wytworzenie różnych materiałów węglowych po częściowe ich wzbogacanie w azotowe grupy funkcyjne. Przeprowadził część badań fizykochemicznych, badania elektrochemiczne oraz przedstawił analizę otrzymanych wyników badań. Nanowłókna węglowe, które zostały przedstawione w dysertacji były otrzymywane przez Doktoranta stosując metodę chemicznego rozkładu z fazy gazowej (CVD) wykorzystując propan oraz różne podłoża katalityczne.

Autor z dużą starannością opisał wpływ temperatury i katalizatora na morfologię i przewodnictwo włókien. Równie ciekawie przedstawił procesy funkcjonalizacji materiałów węglowych azotem, zarówno in-situ, jak i ex-situ oraz ich wpływ na zawartość i typ azotowych grup funkcyjnych, analizowanych za pomocą metody XPS.

Synteza węgla aktywnych została przeprowadzona z wykorzystaniem różnych proporcji środka aktywującego do prekursora, co pozwoliło na otrzymanie materiałów o zróżnicowanej strukturze porowatej. Autor wykazał, że o przydatności materiału decyduje nie tyle sama powierzchnia właściwa, ale przede wszystkim udział mezoporów, które ułatwiają transport reagentów i produktów reakcji. Następnie Doktorant opracowano kompozyty CNF/AC, które łączyły dobre przewodnictwo nanowłókien z rozwiniętą powierzchnią węgla aktywnych. Wyniki potwierdziły efekt synergiczny, prowadzący do poprawy właściwości elektrochemicznych. Najbardziej nowatorskim fragmentem badań była synteza aerogeli węglowych, ultralekkich, samonośnych struktur, które eliminują konieczność stosowania spoiw i dodatków przewodzących. To podejście jest nie tylko ciekawe poznawczo, ale i obiecujące z punktu widzenia praktycznych zastosowań.

Charakterystyka materiałów została przeprowadzona z wykorzystaniem szerokiego wachlarza nowoczesnych technik badawczych. Obrazy SEM pozwoliły na analizę morfologii nanowłókien i aerogeli, XPS umożliwił Autorowi identyfikację azotowych grup funkcyjnych, a analiza Ramana dostarczyła informacji o stopniu uporządkowania struktury węglowej. Zastosowanie XRD pozwoliło na identyfikację faz krystalicznych, natomiast analiza BET i porozymetria pozwoliły na szczegółowe określenie powierzchni właściwej i rozkładu porów. Całość została uzupełniona analizą elementarną, co dało pełny obraz właściwości fizykochemicznych materiałów.

Wyniki elektrochemiczne, uzyskane metodą galwanostatycznego ładowania/wyładowania z ograniczeniem potencjału, zostały zaprezentowane w sposób przejrzysty i szczegółowy. Autor pokazał, jak

poszczególne materiały różnią się pojemnością i stabilnością cykliczną. Dodatkowo Doktorant starał się powiązać te wyniki z wcześniejszymi obserwacjami strukturalnymi. Dyskusja wyników jest rzetelna i dobrze osadzona w literaturze, choć w niektórych miejscach można było oczekiwać bardziej syntetycznego podsumowania.

Uwagi do pracy

Rozprawa jest pracą wartościową i zasługującą na wysoką ocenę, ale jak każda obszerna dysertacja, ma także pewne elementy, które mogłyby zostać dopracowane. Styl narracji jest poprawny, ale niekiedy zbyt rozwlekły. Autor stosuje długie, wielokrotnie złożone zdania, które utrudniają lekturę i wymagają od czytelnika dużej koncentracji. Skrócenie niektórych fragmentów oraz częstsze stosowanie krótszych zdań mogłoby poprawić odbiór pracy i nadać jej większą przejrzystość.

Drugą kwestią jest sposób prezentacji wyników. Autor zgromadził bardzo bogaty materiał eksperymentalny, ale nie zawsze zadbał o jego syntetyczne podsumowanie. Przydatne byłyby dodatkowe tabele zbiorcze, zestawiające parametry wszystkich badanych materiałów w jednym miejscu, co ułatwiłoby czytelnikowi porównanie i wyciągnięcie najważniejszych wniosków. Brakuje też schematów ilustrujących mechanizmy zachodzących procesów, które pozwoliłyby w prostszy sposób powiązać obserwacje z teorią.

W interpretacji wyników dotyczących wzbogacania w azot Doktorant wskazał różne typy funkcyjnych grup azotowych i ich udział procentowy, ale wnioski na temat ich wpływu na właściwości elektrochemiczne pozostają zbyt ogólne. Warto byłoby mocniej podkreślić, które grupy funkcyjne w największym stopniu wpływają na zmniejszenie polaryzacji i poprawiają pracę cykliczną ogniwa.

Kolejna uwaga dotyczy bibliografii. Jest ona obszerna i aktualna, ale w dużej mierze pełni rolę sprawozdawczą. Brakuje w niej elementów krytycznej analizy wskazania, które kierunki badań uznaje się dziś za szczególnie perspektywiczne, a które tracą na znaczeniu. Tego rodzaju

komentarz pomógłby lepiej osadzić własne badania w kontekście światowych trendów.

Nie można też pominąć kwestii edytorskich. W pracy zdarzają się drobne literówki i niekonsekwencje w nazewnictwie, a także powtarzanie pewnych sformułowań. Dodatkowo lista skrótów na początku pracy jest raczej uboga, nie zawiera wszystkich skrótów stosowanych w pracy poza tym w tekście zdarzają się skróty, które nigdzie nie były wytłumaczone jak np. TETA.

Na koniec należy wspomnieć o aspekcie praktycznym. Doktorant podkreśla potencjał kompozytów i aerożeli, ale nie rozwija szerzej refleksji nad możliwością skalowania procesów syntezy i ich potencjalnymi kosztami. To ważne, bo właśnie kwestie technologicznej wykonalności i ekonomii decydują o tym, czy dane rozwiązanie ma szansę wyjść poza laboratorium. Warto byłoby przynajmniej zarysować te zagadnienia i wskazać możliwe kierunki badań aplikacyjnych, tym bardziej, że praca była wykonywana na Politechnice.

Ocena i wniosek końcowy

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny. Należy podkreślić praktyczne znaczenie uzyskanych wyników. Biorąc pod uwagę wartość naukową, pracę oceniam bardzo wysoko. Niestety pewien niedosyt budzi brak informacji o innej działalności naukowej Doktoranta takiej jak: udział w konferencjach naukowych, projektach badawczych i innych. Na podstawie bazy danych SCOPUS stwierdzam, że Doktorant jest współautorem 2 artykułów naukowych (w czasopismach Journal of Power Sources oraz Solid State Ionics) o wysokim współczynniku oddziaływania. Pomimo tego uważam, że Pan mgr inż. Denis Kopiec jest przygotowany do dalszej pracy naukowej, a recenzowana rozprawa w pełni spełnia kryteria ustawowe i powinna być procedowana w dalszych etapach postępowania przewodu doktorskiego i uzyskania stopnia naukowego doktora (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i

nauce, tekst jednolity: Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 z późniejszymi zmianami).
Zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pana mgr. inż. Denisa Kopca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową ocenianej pracy i dorobek Doktoranta, stawiam wniosek o jego wyróżnienie.