

## Recenzja

pracy doktorskiej mgra Jakuba Lacha pt. „Właściwości elektrochemiczne ołowiu i jego stopów ze szczególnym uwzględnieniem „excursion peak” i wykorzystanie tego zjawiska do badań korozji kolektorów w akumulatorze kwasowo-ołowiowym”

Mimo obserwowanego ostatnio szybkiego rozwoju coraz wydajniejszych źródeł energii, a także coraz efektywniejszych sposobów jej magazynowania, w ciągłym użytku znajdują się akumulatory kwasowo-ołowiowe. Są one nadal najpopularniejszym typem akumulatorów i wartość ich rynku jest wciąż większa niż dla pozostałych ich typów. Według przewidywań, mimo spadku ich procentowego udziału w całości rynku bateryjnego, całkowita wartość ich rynku będzie wciąż rosła. Ważną ich zaletą jest niska cena, pozwalająca na znalezienie zastosowania tam gdzie pojemność baterii jest mniej od niej istotna. Są one głównie używane jako zasilanie awaryjne, akumulatory rozruchowe czy zasilanie małych pojazdów elektrycznych.

Jednocześnie, pomimo tego, że akumulator kwasowo-ołowiowy (wynaleziony przez Gastona Plantego już w 1860 r.) jest jednym z najstarszych rodzajów ogniów galwanicznych, nie są wciąż poznane wszystkie procesy zachodzące podczas jego pracy. Cały czas prowadzone są prace badawcze, których efektem jest wprowadzanie nowych rozwiązań poprawiających jego właściwości. Przykładem może być wprowadzanie nowych dodatków do mas aktywnych, czy zastosowanie usieciowanych kolektorów węglowych zwiększające pojemność właściwą i żywotność tego akumulatora. Wprowadzanie różnych ulepszeń wiązało się z pogłębianiem wiedzy na temat reakcji zachodzących podczas pracy akumulatora. Nadal jednym ze słabiej poznanych zjawisk w elektrochemii ołowiu jest zjawisko tzw. piku „excursion”, polegające na pojawianiu się anodowego piku podczas polaryzacji elektrod ołowianych pokrytych  $PbO_2$  znajdujących się w środowisku  $H_2SO_4$  w kierunku ujemnych wartości potencjałów. Pojawiające się różne teorie próbowały wyjaśnić

to zjawisko i jego pochodzenie. Jest to ważne zagadnienie ponieważ zjawisko to jest związane ze strukturą powstającej warstwy korozyjnej, a zatem powinno mieć odniesienie do odporności na korozję stopów ołowiu. Piku „excursion” wzbudza zainteresowanie również ze względu na jego występowanie w zakresie potencjałów odpowiadających pracy płyty dodatniej akumulatora kwasowo-ołowiowego. Recenzowana praca wpisuje się w tę tematykę. Mgr Jakub Lach podjął się ambitnego zadania istotnego poszerzenia stanu wiedzy na temat procesów zachodzących podczas pracy akumulatora kwasowo-ołowiowego. Przeprowadzone badania obejmowały właściwości elektrochemiczne stopów ołowiu ze szczególnym uwzględnieniem pików „excursion”.

Zagadnienia stanowiące przedmiot pracy odznaczają się oryginalnością na tle aktualnego stanu wiedzy, a przy tym wymagały zrealizowania bardzo obszernego zakresu badań eksperymentalnych.

W liczącej 69 stron **Części literaturowej** pracy poświęconej szczegółowemu przeglądowi literatury przedmiotu (157 pozycji spośród 173 cytowanych łącznie w całym tekście) zawarte są cztery podrozdziały. W pierwszym z nich przedstawiona jest charakterystyka ołowiu, jego właściwości fizyczne i chemiczne oraz zastosowania, następnie elektrochemia i na koniec zjawisko pików „excursion”.

Tematem drugiego (najobszerniejszego) podrozdziału są akumulatory kwasowo-ołowiowe. Najpierw podane są informacje o bardziej ogólnym charakterze: zasada działania, charakterystyka, historia budowy akumulatora kwasowo-ołowiowego. Dalej kolejno omówione są: materiały stosowane w obecnych akumulatorach kwasowo-ołowiowych, proces produkcji, charakterystyka w trakcie pracy i zastosowania tych akumulatorów. Ostatnie zagadnienie to omówione szerzej usieciowane węglowe kolektory prądowe. Tematem trzeciego podrozdziału są stopy ołowiu: antymonowe, cynowe i wapniowe. Ostatni podrozdział poświęcony jest elektrochemicznym metodom pomiaru korozji próbek.

Omówione w Części literaturowej pracy zagadnienia, ich wybór i kolejność tworzą zwartą logiczną całość dobrze podbudowaną przeprowadzonymi w pracy badaniami oraz interpretacją i dyskusją uzyskanych wyników. Cytowana literatura (w tym wiele pozycji z ostatnich lat) pozwoliła Autorowi przedstawić aktualny stan wiedzy na temat zagadnień związanych z tematem pracy.

Biorąc to za punkt wyjścia mgr Jakub Lach sformułował podstawowe cele pracy, którymi

było - na poziomie badań podstawowych: określenie wpływu warunków procesu na powstawanie pików „excursion”, zbadanie zmian w strukturze warstwy korozyjnej tworzonej na elektrodzie podczas jego powstawania, opisanie sposobu jego tworzenia się, zbadanie jego związku z odpornością na korozję stopów ołowiu. Bardziej aplikacyjny charakter miało planowane porównanie zjawiska „excursion” występującego dla usieciowanych kolektorów prądowych pokrytych stopami ołowiu z wynikami dla elektrod z litego metalu oraz przetestowanie poprawności zaobserwowanych zależności poprzez konstrukcję i pomiary na kompletnych ogniwach kwasowo-ołowiowych.

Znacznie obszerniejsza od Części literaturowej, licząca 92 strony **Część doświadczalna** (rozdz. 4) składa się z czterech podrozdziałów, w tym ostatni to 4.4. Podsumowanie i wnioski (które mogłyby stanowić osobną część - rozdział pracy).

Otwiera ją podrozdział 4.1. Techniki eksperymentalne, w którym przedstawiono chronoamperometrię, chronowoltamperometrię (CV i LSV), skaningową mikroskopię elektronową, metodę XPS, spektroskopię impedancyjną, metodę ASA. W podrozdziale 4.2 krótko przedstawione są użyte w pracy odczynniki i aparatura. Dalej następuje najważniejszy w pracy i najobszerniejszy (69 stron) podrozdział 4.3 Wyniki pomiarów. Składa się z siedmiu podpunktów (4.3.1-4.3.7) poświęconych kolejnym badanym zagadnieniom: zależności położenia i kształtu pików „excursion” od warunków procesowych, badaniu tych pików na wieloskładnikowych stopach komercyjnych, zmianie w strukturze warstwy korozyjnej w warunkach powstawania pików „excursion”, przyczynie jego powstawania, związkowi pomiędzy korozją a tym pikami oraz na koniec dwóm zagadnieniom o bardziej aplikacyjnym charakterze – usieciowanym kolektorom i pomiarom z użyciem ogniw kwasowo-ołowiowych. W podrozdziale 4.3 zawarty jest ogromny materiał doświadczalny, wyniki badań prezentowane są tam na ponad sześćdziesięciu rysunkach i w dziewięciu tabelach. Autor przedstawił w sposób przejrzysty wspomniany bardzo obszerny materiał eksperymentalny, co jest istotną zaletą pracy.

Przedstawione i omówione wyniki badań pochodzą z zastosowanych w pracy wielu dobrze wytypowanych metod badawczych (aparatury). Wybór obiektów badań, sposobów ich przygotowania oraz zastosowanych metod badawczych można uznać za trafny i właściwy z punktu widzenia realizacji celu pracy. Badania przeprowadzone były w sposób kompleksowy uwzględniający szeroką gamę ważnych czynników. Dzięki temu udało się uzyskać wiele

istotnych informacji stanowiących podstawę analizy materiału badawczego (dla każdego układu).

Zamierzone cele pracy zostały w całości zrealizowane. Przeprowadzone badania oraz interpretacja ich wyników pozwoliły na wyciągnięcie 16 szczegółowych końcowych wniosków. W pierwszym zostało stwierdzone, że proces tworzenia pików „excursion” jest nieodwracalny, a do jego powstania niezbędna jest obecność warstwy  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  lub powstającego z niej  $\text{PbSO}_4$ . Dalsze cztery wnioski wskazują, że wzrost natężenia prądu pików zależy od stężenia  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , szybkości polaryzacji, temperatury, składu elektrody (dodatku Sn, Sb) oraz jaki jest charakter tych zależności. Dalsze cztery wnioski poświęcone są powstawaniu pęknięć w warstwie korozyjnej wraz z tworzeniem pików „excursion”: ich morfologii, charakterowi chemicznemu (obecność w warstwie korozyjnej siarczanu, czy tlenków ołowiu), roli dodatków stopowych (Sn, Sb), odporności kolektorów z danego stopu na korozję. Kolejne wnioski wykazywały elementy użyteczne. Wskazywały na możliwość uzyskiwania cennych informacji z poznanych charakterystyk pików „excursion”, takich jak: szybkość korozji i odporność na nią badanych stopów ołowiu w warunkach pracy akumulatora, stwierdzenie podobieństwa do wieloskładnikowych stopów komercyjnych, także podobieństwo w uleganiu korozji usieciowanych kolektorów do elektrod z litego materiału, zwiększenie odporności na korozję usieciowanych elektrod przez dodatek cyny, przy czym w przypadku usieciowanych kolektorów kompozytowych z podwarstwą miedzi zbyt duży dodatek Sn przyspiesza korozję. W kolejnym wniosku zawarte jest stwierdzenie, że przewidywanie zachowania kompletnych ogniw z kolektorami z odpowiednich stopów na podstawie pików „excursion” wskazują na lepszą ich charakterystykę dla mniejszych wartości natężenia prądu tych pików. Ostatni wniosek stanowi podsumowanie i uogólnienie poprzednich. Zawiera stwierdzenie, że proponowany sposób oceny odporności stopów na korozję sprowadza się do wykonania stosunkowo szybkich pomiarów, z użyciem niewielkiej ilości materiału i niezbyt skomplikowanej aparatury.

Sformułowane przez Autora wnioski z przeprowadzonych badań istotnie wzbogacają i pogłębiają wiedzę na temat procesów zachodzących podczas pracy akumulatora kwasowo-ołowiowego.

Lektura pracy nasuwa kilka uwag. W pracy jak już zostało wspomniane lepszy byłby odrębny rozdział *Podsumowanie i wnioski* po Części doświadczalnej (rozdz. 4), a nie tylko jako jej część (podrozdział 4.4). Druga sprawa: rozpoczynanie nowych rozdziałów powinno

być każdorazowo od góry nowej strony (jak rozdziały 1, 4, 5, 6), a w przypadku rozdz. 2 i 3 tak nie jest (ich tytuły następują bezpośrednio po ostatnim zdaniu rozdziału poprzedniego). Tytuły rozdziałów powinny być pisane większą czcionką niż w przypadku podrozdziałów. Z drugiej strony tytuły podpunktów powinny mieć mniejszą czcionkę niż w przypadku podrozdziałów lub inaczej wyróżnioną (np. kursywą).

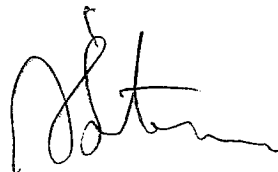
Dlaczego pozycje 2, 5, 6 z wykazu publikacji Autora związanych z tematyką pracy, a przy tym zawierające wyniki z pracy nie są wymienione w Bibliografii?

Powyższe uwagi nie wpływają na całkowicie pozytywną ocenę całości pracy.

Ogólnie można stwierdzić, że recenzowana praca wnosi wiele elementów nowości naukowej, zarówno w swojej części badawczej jak i interpretacyjnej. Wybór i sposób omówienia przez Autora tematów zawartych w części teoretycznej pracy wskazuje natomiast na bardzo dobrą znajomość literatury przedmiotu. Z kolei część doświadczalna odznacza się trafnym z punktu widzenia celów pracy wyborem zastosowanych metod badawczych i bardzo dużą liczbą wykonanych pomiarów. Interpretacja i analiza uzyskanych wyników przynosi wiele nowych i wartościowych informacji. Rozprawa została napisana poprawnie. Na podkreślenie zasługuje szata graficzna: bardzo starannie wykonane rysunki, tabele, wzory i równania.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia całkowicie wszelkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Autor jasno określił zagadnienia naukowe stanowiące cel pracy, a otrzymane w niej wyniki i ich interpretacja znacznie poszerzają dotychczasowy stan wiedzy na temat procesów zachodzących podczas pracy akumulatora kwasowo-ołowiowego. Na podkreślenie zasługuje zrealizowanie dobrze zaplanowanego obszernego programu badawczego.

Zwracam się, więc do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy oraz dopuszczenie mgra Jakuba Lacha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



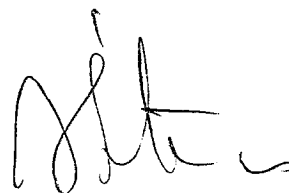
*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*

Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski  
Wydział Nowych Technologii i Chemii  
Wojskowa Akademia Techniczna  
w Warszawie

Warszawa, 7.08.2020 r.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Jakuba Lacha pt. „Właściwości elektrochemiczne ołowiu i jego stopów ze szczególnym uwzględnieniem „excursion peak” i wykorzystanie tego zjawiska do badań korozji kolektorów w akumulatorze kwasowo-ołowiowym”

Uważam, że ze względu na istotne elementy nowości naukowej, pomyślnie zrealizowany bardzo obszerny program badawczy, przejrzysty sposób opracowania dużej liczby uzyskanych wyników oraz duże ich znaczenie praktyczne praca zasługuje na wyróżnienie. Na podkreślenie zasługuje też bogaty dorobek publikacyjny Autora, jedenaście publikacji, w tym trzy artykuły o dość wysokiej wartości IF (i po 70 punktów na liście MNiSW): jeden w Journal of Electroanalytical Chemistry i dwa w Journal of Solid State Electrochemistry. W czterech z 11 prac mgr Jakub Lach występuje na pierwszym miejscu wśród współautorów. Do istotnych osiągnięć należy także zaliczyć jeden patent i 2 zgłoszenia patentowe. Jest to duży pod względem ilościowym i wartościowy pod względem merytorycznym dorobek.



*Prof. dr hab. inż. Andrzej Świątkowski*