



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, 27.10.2020 r.

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. Jakuba Lacha

„Właściwości elektrochemiczne ołowiu i jego stopów ze szczególnym uwzględnieniem „excursion peak” i wykorzystanie tego zjawiska do badań korozji kolektorów w akumulatorze kwasowo-ołowiowym”

wykonanej w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego

Wstęp

Energia właściwa obecnie produkowanych akumulatorów kwasowo – ołowiowych wynosi ok. 35 Wh/kg, co stanowi 20% wartości teoretycznej. Pomimo tak małej wydajności energetycznej spowodowanej nieefektywnym wykorzystaniem ołowiu, układy te są najczęściej sprzedawanymi chemicznymi źródłami prądu na świecie. Sukces komercyjny zawdzięczają przed wszystkim niskiemu poziomowi ceny jednostkowej do ilości zmagazynowanej energii, szerokiemu zakresowi temperatur pracy oraz możliwości poddania układu recyklingowi.

Pomimo małej wartości energii właściwej akumulatorów kwasowo – ołowiowych nadal liczne jednostki badawczo - rozwojowe pracują nad poprawą parametrów takich jak: pojemność, praca cykliczna, korozja kolektora prądowego czy ograniczenie rozkładu elektrolitu. Dlatego też, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska wykonana pod kierownictwem Pana prof. Czerwińskiego jest ważna ze względów poznawczych i praktycznych, ponieważ dotyczy pomijanego w literaturze

przedmiotu zjawiska „excursion”. Dokładne poznanie tego zjawiska może przyczynić do zwiększenia wydajności pracy akumulatora kwasowo – ołowiowego.

Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa została przedłożona w tradycyjnej formie monografii i obejmuje 179 stron, 108 rysunków, 13 tabel oraz 173 pozycje literaturowe. Praca doktorska Pana mgr. Jakuba Lacha składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, spisu treści, wstępu, celu pracy, części literaturowej (69 stron), części doświadczalnej (90 stron), podsumowania i wniosków, wykazu osiągnięć w postaci publikacji, patentów i zgłoszeń patentowych oraz spisu literatury. Informację o udziale w konferencjach oraz uzyskanych nagrodach Doktorant dostał w terminie późniejszym.

Na początku części teoretycznej Autor przedstawił rozdział dotyczący właściwości fizykochemicznych oraz elektrochemicznych ołowiu. Bardzo szczegółowo opisał wyniki termodynamicznej analizy równowag tego pierwiastka w układach elektrochemicznych a w szczególności w środowisku kwaśnym dla kwasu siarkowego (VI). W tej części dysertacji Doktorant opisał szczegółowo powstawanie jedno- i trójzasadowych siarczanów (VI) ołowiu (II) (1BS i 3BS) oraz α i β tlenków ołowiu (IV). Następnie Pan mgr Lach opisał zjawisko zwane „anodic excursion peak” (pik wychylenia), który powstaje w czasie katodowej polaryzacji przy potencjale ok. 1 V względem elektrody siarczanowo – rtęciowej. Pomimo kilku teorii dotyczących powstawania tego piku, do dziś brakuje konsensusu na temat mechanizmu powstawania. W drugim rozdziale części literaturowej Autor opisał akumulator kwasowo – ołowiowy. W tej części zawarte zostały informacje dotyczące zasady działania, następnie Doktorant porównał to ogniwo wtórne z akumulatorami litowo - jonowymi oraz innymi chemicznymi źródłami prądu. W kolejnym etapie przybliżony został rys historyczny od pierwszych prac nad tym układem z początku XIX wieku, przez opisanie akumulatora wymyślonego przez Gastona Plantego. Następnie Doktorant opisał możliwe modyfikacje dotyczące elektrolitu, kolektorów prądowych tzw. krątek, separatorów oraz dodatków

stosowanych do pasty (ekspanderów). W kolejnym podpunkcie, Autor przedstawił proces przygotowania pasty na elektrodę dodatnią i ujemną z różnymi dodatkami, opisał proces sezonowania i wpływ tego procesu na tworzenie trój- i czterozasadowych siarczanów (VI) ołowiu (II), które mają wpływ na pracę gotowego akumulatora. Następnie opisał montaż, proces formacji, który pozwala na przekształcenie wyjściowej pasty w ołów na kolektorach ujemnych i tlenek ołowiu (IV) na dodatnich. Przedstawił charakterystyki pracy ogniów, w tym z uwzględnieniem wpływu temperatury i wyznaczeniem współczynnika Peukerta oraz opisał trzy typy akumulatorów kwasowo – ołowiowych ze względu na zastosowanie: rozruchowe, trakcyjne i stacjonarne. W dalszej części dysertacji Doktorant szerzej opisał kolektory prądowe. W pierwszej kolejności przedstawił zastosowanie usieciowanego węgla szklanego (RVC), idei, którą zapoczątkował i opatentował Pan prof. Czerwiński, przewodzącego porowatego węgla, grafenu i grafitu oraz zastosowanie kolektorów prądowych o strukturze plastra miodu. Przedostatni rozdział dotyczył stopów ołowiu z dodatkiem antymonu, cyny i wapnia, materiałów używanych standardowo jako kolektorów prądowych w akumulatorach kwasowo - ołowiowych. Ostatni podrozdział części literaturowej dotyczył badań korozyjnych, autor opisał metody stało i zmiennoprądowe oraz pomiary związane z ubytkiem masy (grawimetryczne).

Uważam, że część teoretyczna została opracowana przez Doktoranta bardzo dobrze. Na podstawie przedstawionego materiału widać, że Pan mgr Jakub Lach ma szeroką wiedzę dotyczącą tematyki akumulatorów kwasowo – ołowiowych, a przedstawione informacje i analizy były niezbędne do opisu wyników i przeprowadzenia dyskusji w kolejnych etapach dysertacji.

Część eksperymentalną rozpoczyna rozdział dotyczący technik badawczych. W tej części pracy Doktorant przedstawił techniki elektrochemiczne: stałoprądową chronoamperometrię i chronowoltamperometrię oraz zmiennoprądową elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Dodatkowo opisał zasadę działania skaningowego mikroskopu elektronowego służącego do badania morfologii powierzchni elektrod oraz metody spektroskopowe. W kolejnym podrozdziale

Autor podał listę odczynników jakie używał w pracy doktorskiej oraz aparaturę badawczą, którą stanowiły: zasilacz, tester baterii, potencjostat/galwanostat z modułem do badań impedancyjnych. Opisał również trójelektrodowy układ pomiarowy stosowany w pracy, procedurę przygotowywania elektrody badanej, którą Doktorant odlewał sam oraz warunki prowadzenia grawimetrycznych pomiarów korozyjnych.

W pierwszym etapie badań Pan mgr Lach opracował metodologię umożliwiającą powstawanie powtarzalnego pików „excursion” do dalszych eksperymentów, która składała się z trzech etapów. Następnie Autor przeprowadził badania dotyczące wpływu potencjału redukcji, stężenia kwasu siarkowego (VI), szybkości polaryzacji, temperatury oraz składu stopowego na powstawanie „piku wychylenia”. Badania potwierdziły, że bardziej wykształcony pik uzyskuje się dla polaryzacji elektrody do niższego potencjału redukcyjnego, zastosowania mniejszego stężenia kwasu siarkowego (VI), stosowania niższych wartości przesuwu potencjału oraz podwyższonej temperatury prowadzenia procesu. Dodatkowo najwyższe wartości pików „excursion” uzyskuje się dla stopów o zawartości 1% Sn oraz 5% Sb. „Pik wychylenia” związany jest z procesem korozji, który pogłębia się wraz ze wzrostem wartości prądowej pików. Dodatkowo w ramach tych badań udowodnił, że proces związany z tworzeniem pików „excursion” jest nieodwracalny a do powstania tego pików wymagana jest obecność β -PbO₂ lub powstającego z niej PbSO₄. W kolejnym podrozdziale Doktorant przedstawił wyniki badań elektrochemicznych wieloskładnikowych stopów komercyjnych. Największą korozją i występowaniem najbardziej wykształconego pików „excursion” charakteryzuje się stop wapniowy, zaś najmniejszą stopy antymonowo – cynowe. Badania te potwierdziły powszechnie znaną opinię wśród producentów akumulatorów kwasowo - ołowiowych, że stopy wapniowe poprawiają właściwości mechaniczne, ale wpływają negatywnie na pracę cykliczną układu. Kolejne podrozdziały dotyczyły badań związanych z określeniem morfologii warstwy korozyjnej i XPS. Badania SEM potwierdziły, że przy tworzeniu pików w warstwie korozyjnej powstają pęknięcia, a badania spektroskopowe potwierdziły wnioski wyciągnięte z badań

elektrochemicznych, że warstwa korozyjna składa się z siarczanów i tlenków ołowiu. Dodatkowo badania XPS wykazały wysoką zawartość węgla, na poziomie 10-40%, który może być związany z ołowiem w postaci węglanów, które powstają w wyniku reakcji tlenków ołowiu obecnych w warstwie korozyjnej z dwutlenkiem węgla zawartym w powietrzu. W kolejnym podrozdziale Pan mgr Lach przedstawił wyniki badań impedancyjnych przy stałym potencjale w szerokim zakresie częstotliwości. Wyniki zostały przedstawione w formie wykresów Nyquista oraz dopasowanych do nich modeli. Badania impedancyjne kolejny raz potwierdziły utrudniony przebieg procesu odpowiadającego za tworzenie piku „excursion” dla elektrod stopowych na bazie antymonu i cyny. Pojemność podwójnej warstwy elektrycznej przyjmuje znacznie mniejsze wartości dla elektrod stopowych, co świadczy o mniejszej powierzchni rzeczywistej i ograniczonym tworzeniu się w niej pęknięć. W następnych podrozdziałach Autor porównał wyniki badań otrzymanych metodą grawimetryczną z opracowaną metodą elektrochemiczną. Porównanie tych metod, a dokładnie ubytku masy i wartości prądu piku „excursion” świadczy, że badania bardzo czasochłonne można zastąpić metodą niewymagającą takiego nakładu czasowego. Kolejne podrozdziały dotyczyły badań przeprowadzonych z wykorzystaniem usieciowanego węgla szklistego, na powierzchnie którego Doktorant nanosił galwanicznie ołów, stop lub układ składający się z podwarstwy miedzi, na którą nanoszono ołów lub stop. Również w tym przypadku wyniki otrzymane stosując wyznaczenie piku „excursion” wykazały, że stopy z cyną wykazują dużo mniejszą podatność na korozję. Wyjątkiem były badania z podpowłoką miedzi, dla których wzrost stężenia cyny w stopie przyspieszał proces korozji w wyniku tworzenia się międzymetalicznych związków miedź – cyna. Ostatnimi badaniami w dysertacji były badania 2 V ogniwo kwasowo – ołowiowych z wykorzystaniem stopów komercyjnych i przygotowanych przez Doktoranta jako kolektory elektrody dodatniej. Wyniki badań potwierdziły, że stop, który charakteryzował się mniejszym „pikiem wychylenia” w stosunku do stopu komercyjnego pracował o ponad 100 cykli dłużej.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska posiada bardzo dużo elementów nowości naukowej. Pan mgr Jakub Lach udowodnił, że zjawisko zwane „anodic excursion peak” ma wpływ na korozję kolektorów prądowych stosowanych w akumulatorach kwasowo – ołowiowych. Doktorant udowodnił, że proces korozji zwiększa się wraz ze wzrostem wartości prądowej „piku wychylenia”.

Uwagi do pracy

Rozprawa doktorska została napisana poprawnie. Wnikliwa lektura nasunęła recenzentowi pewne uwagi i sugestie, które przedstawiono poniżej.

- Na rys. 22 w legendzie pojawia się sformułowanie „Prawo Peukerta”. Czy Doktorant może uzasadnić, czego dotyczy to prawo?
- Na str. 55 znajduje się informacja, że: „Szczególnie drastyczne obniżenie pojemności następuje po zamrożeniu elektrolitu. Dla standardowego akumulatorowego kwasu siarkowego (VI) temperatura zamarzania wynosi co prawda ok. -60°C , ale będzie ona mniej ujemna dla akumulatorów rozładowanych, o niższym stężeniu kwasu”. Autor proszony jest o rozwinięcie tej kwestii.
- Rys. 95 błąd w podpisie, jest „...warstwy Pu/Cu...” powinno być Pb/Cu.
- Na str. 163 znajduje się informacja „...prawdopodobną przyczyną zwiększonej korozji kompozytowych kolektorów o wysokiej zawartości Sn jest tworzenie się związków międzymetalicznych CuSn...”. Z kolei w podsumowaniu i wnioskach na str. 171 „...w przypadku stopów o dużej zawartości cyny ich korozja przyspiesza w wyniku tworzenia się międzymetalicznych związków ołów-cyna...”. Doktorant proszony jest o wyjaśnienie jakie związki międzymetaliczne powodują przyspieszenie korozji.
- Str. 167 „...a drugim etapem było ładowanie stałym prądem 2,5C/20 przez 5 min...”. Autor proszony jest o wytłumaczenia jak odczytać taką wartość prądu.

- Doktorant przedstawiła wyniki badań cyklicznych jako zależność napięcia końca wyładowania dla danego cyklu od liczby cykli. Wyniki umożliwiają czytelnikowi ocenę co dzieje się z ogniwnem w czasie pracy cyklicznej, niemniej w opinii recenzenta bardziej czytelnym wykresem byłaby zależność pojemności wyładowania dla danego cyklu od liczby cykli. Autor proszony jest o komentarz.

Ocena i wniosek końcowy

Powyższe uwagi mają charakter dyskusyjny. Należy podkreślić praktyczne znaczenie uzyskanych wyników. Biorąc pod uwagę wysoką wartość naukową, pracę oceniam bardzo wysoko. Rezultaty badań zostały opublikowane w 9 czasopismach z listy JCR. Pan mgr Jakub Lach jest współautorem 1 patentu oraz 5 zgłoszeń patentowych. Brał udział jako wykonawca w 3 projektach naukowych. Jako członek zespołu badawczego był 2 krotnie laureatem nagród w tym na szczególne uznanie zasługuje uzyskanie Nagrody Prezesa Rady Ministrów w 2015 roku za osiągnięcie naukowo – techniczne pt. „Wysokoenergetyczny kwasowy akumulator węglowo-ołowiowy”. Doktorant brał czynny udział w konferencjach. W dorobku ma liczne wystąpienia ustne i prezentacje plakatowe. Dlatego z pełnym przekonaniem stwierdzam, że Pan mgr Jakub Lach 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 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki ze zmianami). Zwracam się z uprzejmą prośbą do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pan mgr. Jakuba Lacha do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

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

