



Dr hab. inż. Grzegorz Lota, prof. PP  
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, 22.09.2020 r.

## RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. Kamila Wróbla

### „Wpływ modyfikacji matrycy węglowej wybranymi metalami na właściwości elektrod węglowego akumulatora kwasowo-ołowiowego (CLAB)”

wykonanej w Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytucie Chemii Przemysłowej

pod kierunkiem

prof. dr. hab. Andrzeja Czerwińskiego

#### Wstęp

Akumulatory kwasowo – ołowiowe pomimo 160 letniej historii wciąż 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, który na terenie Unii Europejskiej wynosi prawie 100%.

Pomimo wielu zalet akumulatory kwasowo – ołowiowe borykają się z licznymi problemami, które wymagają dalszych badań w celu poprawy takich parametrów jak: pojemność, praca cykliczna, korozja kolektora prądowego czy ograniczenie rozkładu elektrolitu. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska wykonana pod kierownictwem jednego z najlepszych ekspertów w zakresie chemicznych źródeł prądu w Polsce Pana prof. Czerwińskiego jest ważna ze względów poznawczych i praktycznych, ponieważ dotyczy nowego

rodzaju akumulatora kwasowo – ołowiowego o podwyższonych parametrach pracy.

### Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa została przedłożona w tradycyjnej formie monografii i obejmuje 160 stron, 89 rysunków, 8 tabel oraz 177 pozycji literaturowych. Praca doktorska Pana mgr. Kamila Wróbla składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wprowadzenia, celu pracy, spisu treści, części literaturowej (42 strony), części doświadczalnej (83 strony), wniosków, wykazu osiągnięć Doktoranta oraz spisu literatury.

Na początku części teoretycznej Autor przedstawił dwa rozdziały dotyczące właściwości fizykochemicznych oraz elektrochemicznych ołowiu i miedzi. Bardzo szczegółowo opisał wyniki termodynamicznej analizy równowag tych pierwiastków w układach elektrochemicznych, a w szczególności w środowisku kwaśnym dla kwasu siarkowego (VI). Następnie Doktorant opisał w 5 podrozdziałach akumulator kwasowo – ołowiowy. W pierwszym podrozdziale Pan Wróbel przedstawił historię tego chemicznego źródła energii od pierwszych prac nad tym układem z początku XIX wieku, przez opisanie akumulatora wymyślonego przez Gastona Plantego, po pierwszą polską fabrykę produkującą akumulatory kwasowo – ołowiowe, uruchomioną w 1923 roku przez prof. Ignacego Mościckiego i Aleksandra Pollaka. Następnie Doktorant opisał budowę i zasadę działania, typy akumulatorów dostępnych w handlu oraz przedstawił technologię produkcji akumulatora kwasowo – ołowiowego. W podrozdziale produkcja, w pierwszej kolejności Autor opisał produkcję kolektorów prądowych (kratek) ze szczególnym uwzględnieniem użycia stopów antymonowych i wapniowych, produkcję masy czynnej z proszku ołowiu otrzymanego w reaktorze Bartona oraz młynie kulowym. Kolejnym etapem był opis procesu sezonowania i formacji, w którym Doktorant skupił się na chemizmie tego procesu. W sposób szczegółowy opisał powstawanie trzy i czterozasadowych siarczanów (VI) ołowiu (III) (3BS i 4BS). W podrozdziale tym, został również przybliżony proces formacji wannowej i z recyrkulacją elektrolitu oraz 3 sposoby formacji

uwzględniające warunki elektryczne. Ostatni podrozdział poświęcony został nowym kolektorom prądowym używanym do budowy akumulatora kwasowo – ołowiowego. Pan mgr Wróbel skupił się na wykorzystaniu porowatych materiałów węglowych jako kolektorów prądowych. Opisał zastosowanie usieciowanego węgla szklanego (RVC), idei, którą zapoczątkował i opatentował Pan prof. Czerwiński.

Uważam, że część teoretyczna została opracowana przez Doktoranta bardzo dobrze. Na podstawie przedstawionego materiału widać, że Pan mgr Kamil Wróbel 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 dwie techniki elektrochemiczne: stałoprądową chronowoltamperometrię cykliczną oraz zmiennoprądową elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Dodatkowo opisał zasadę działania skaningowego mikroskopu elektronowego służącego do badania morfologii powierzchni elektrod oraz w ostatniej części rozdziału przedstawił w jaki sposób prowadził badania elektryczne ogniw galwanicznych. W kolejnym rozdziale Autor podał listę odczynników jakie używał w pracy doktorskiej oraz aparaturę badawczą, którą stanowiły: zasilacz, tester baterii, potencjostat/galwanostat z modułem do badań impedancyjnych służący głównie do badań trójelektrodowych oraz opisał skaningowy mikroskop elektronowy wyposażony w sondę do mikroanalizy rentgenowskiej.

W rozdziale 6 Doktorant opisał sposób nanoszenia warstwy miedzi, ołowiu oraz powłok podwójnych miedź/ołów na usieciowany węgiel szklany. Wyznaczył przewodnictwo elektryczne, które kształtowało się od 0,4 S dla usieciowanego węgla szklanego do 1560 S dla układu Pb/Cu/RVC. Następnie przeprowadził badania potencjodynamiczne i impedancyjne kolektorów prądowych. Były to układy Pb/RVC, Cu/RVC oraz Pb/Cu/RVC jako kolektor płyty ujemnej oraz Pb/RVC i Pb/Cu/RVC płyty dodatniej. Przeprowadzone badania elektrochemiczne oraz mikroskopowe wykazały, że uzyskane powłoki

stanowią szczelne warstwy metaliczne, których charakterystyka elektrochemiczna jest analogiczna jak w przypadku odpowiednich elektrod metalicznych. Dodatkowo mgr Wróbel wykazał, że zastosowanie powłok podwójnych pozwala na obniżenie polaryzacji płyty w czasie ładowania, co przekłada się na zmniejszenie strat związanych z rozkładem elektrolitu. W rozdziale 7 Doktorant przedstawił badania 2 V ogniw zbudowanych z modyfikowanych elektrod RVC w 2 konfiguracjach, gdzie raz elektrodą badaną była płyta dodatnia z odpowiednią masą aktywną oraz w drugiej gdzie płyta ujemna była elektrodą badaną, zaś elektrodami pomocniczymi były płyty ujemne dla pierwszego przypadku oraz dodatnie dla drugiego. W tym rozdziale Autor przedstawił badania dla różnych obciążeń prądowych od C/20 (prąd 20-godzinny) do C (prąd 1-godzinny). W wyniku przeprowadzenia tych badań został wyznaczony dla wszystkich ogniw współczynnik Peukerta, który wynosił dla układów z płytą ujemną od 1,27 do 1,33, zaś dla płyt dodatnich 1,32-1,34. Wartości te mieszczą się w dolnym przedziale, który dla akumulatorów rozruchowych z elektrolitem ciekłym wynosi od 1,20 do 1,60. Wartości ok. 1,30 świadczą, że układy mogą pracować z bardzo dobrą wydajnością zarówno przy niskich jak i wysokich wartościach obciążenia. W rozdziale 7 zostały przedstawione również badania cykliczne, dla których wartość obciążenia wynosiła C/4 (prąd 4-godzinny). Tak wysokie obciążenie nie jest stosowane zazwyczaj w badaniach cyklicznych. Pomimo wysokich wartości prądu wyładowania, 2 V ogniwa kwasowo – ołowiowe pracowały kilkaset cykli.

Podsumowując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska posiada dużo elementów nowości naukowej. Pan mgr Kamil Wróbel udowodnił, że modyfikacja matrycy węglowej miedzią i ołowiem, którą zastosował jako kolektor prądowy w akumulatorze kwasowo – ołowiowym, poprawia znacznie odporność korozyjną krutek, zwiększa żywotność akumulatora oraz obniża rozkład elektrolitu.

## Uwagi do pracy

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

- Czy Doktorant może określić optymalny stosunek trójzasadowych siarczanów (VI) ołowiu (II) do czterozasadowych siarczanów (VI) ołowiu (II), które powstają w procesie sezonowania w celu otrzymania układu o jak najlepszych parametrach energetycznych i odporności cyklicznej w akumulatorach kwasowo – ołowiowych?
- Czy Autor wyznaczał przewodnictwo metalicznych elektrod (otów) stosowanych w przemyśle akumulatorowym i porównywał je z układami RVC? Czy wzrost grubości warstwy osadzonego metalu na węglu szklistym będzie wpływał na poprawę przewodnictwa tego układu, a także na pojemność akumulatora? Dlaczego Doktorant nie wyznaczył przewodnictwa właściwego dla badanych układów?
- Niezrozumiałą jest brak wykresów Bode'ego dla badań impedancyjnych, który umożliwiłby określenie ilości elementów w obwodzie zastępczym. Przede wszystkim dla elektrody dodatniej. Wydaje się, że przy opisie tego układu zabrakło elementu związanego z dyfuzją Warburga.
- Na stronie 112 podano pojemność masy czynnej płyty ujemnej jako 120 Ag/kg. Powinno być 120 Ah/kg.
- Na stronie 127 błędnie podano wartość pojemności 0,5C jako C/20. Powinno być C/2.
- Współczynnik Peukerta dla badanych układów 2 V wynosił ok. 1,3 i mieścił się w przedziale dla akumulatorów rozruchowych z elektrolitem ciekłym. W pracy jednak nie ma stwierdzenia do jakiego rodzaju akumulatorów nadaje się zastosowanie kolektora węglowego z naniesionym metalem? Czy mają to być akumulatory rozruchowe, trakcyjne, semi-trakcyjne czy stacjonarne?

- Czym spowodowana była różnica w badaniach cyklicznych układów 2 V – chodzi o liczbę cykli? Wydaje się, że niektóre układy mogły pracować dłużej niż 300 cykli.
- 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 pozytywnie. Rezultaty badań zostały opublikowane w 8 czasopismach z listy JCR. Pan mgr Kamil Wróbel jest współautorem 2 patentów oraz 3 zgłoszeń patentowych. Brał udział jako wykonawca w 6 projektach naukowych. Jako członek zespołu badawczego był 3 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 Kamil Wróbel 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 Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pan mgr. Kamila Wróbla do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

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

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Gregor St.', with a long horizontal flourish extending to the right.