



Gdańsk, 14 października 2022 r

dr hab. inż. Robert Tylingo, prof. Uczelni

Wydział Chemiczny

Politechnika Gdańska

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Damiana Kulawika

pt. „Wybrane związki heteroorganiczne i modyfikowane nimi nanorurki węglowe oraz superlekkie stopy litu jako materiały hybrydowe służące do magazynowania energii i wodoru”

Praca została wykonana na Wydziale Nauk Ścisłych, Przyrodniczych i Technicznych Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza w Częstochowie pod kierunkiem dr. hab. Wojciecha Ciesielskiego, prof. UJD. Promotorem pomocniczym była dr Dorota Krawowska z Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi. Badania zostały sfinansowane ze środków w ramach konkursu Preludium.

Nieustający rozwój technologiczny praktycznie we wszystkich formach działalności człowieka aktualnie limitowany jest poprzez dostęp do różnych form energii. Technologie związane z wytwarzaniem energii są wydajne jednak główne ograniczenie związane jest z jej magazynowaniem i przesyłaniem. Zasobniki (magazyny) energii są nieodłącznym elementem nowoczesnych systemów energetyki rozproszonej, dlatego ich rozwój i poszukiwanie wydajnych, ekonomicznie uzasadnionych rozwiązań jest nieuniknione. Jak wskazują wyniki badań opisane w dostępnym piśmiennictwie jedną z dróg rozwoju wydajnych magazynów energii jest poszukiwanie nowych lub ulepszonych materiałów elektrodowych wykorzystywanych w produkcji zasobników elektrochemicznych stałych oraz metod wiązania wodoru w postaci wodorków metali. Wodór jako nośnik energii charakteryzuje się najwyższą spośród paliw energią właściwą oraz wartością opałową.

W toku badań prowadzących do powstania recenzowanej pracy, jej Autor podjął się syntezy wybranych związków heteroorganicznych z nanorurkami węglowymi oraz syntezy superlekkich stopów litu jako materiałów hybrydowych służących do magazynowania energii i wodoru. Praca wpisuje się w nurt najnowszych badań dotyczących opracowania materiałów



elektrodowych zawierających Li, powstałych na bazie spiekania tlenków lub wodorotlenków metali.

Praca nie ma klasycznego układu jak tego typu opracowania, składa się z czterech rozdziałów. Rozdziały od pierwszego do trzeciego można zaliczyć do części teoretycznej a rozdział czwarty to część badawcza. Końcowa część pracy to: bibliografia, spis tabel, spis rysunków oraz spis dorobku naukowego i organizacyjnego Autora. Praca liczy 154 strony tekstu, w którym jest 16 tabel i 67 rysunków. Część opisowa obejmuje 52 strony, Cel i teza pracy - 1 stronę, Cześć badawcza – 71 stron. Część badawcza podzielona została na sześć podrozdziałów. Każdy z podrozdziałów części badawczej zawiera charakterystykę materiałów badawczych, opis postępowania doświadczalnego wraz z omówieniem i dyskusją wyników. Każdy z tych podrozdziałów kończy się odrębnym podsumowaniem. Cześć eksperymentalna zakończona jest ogólnym podsumowaniem z wyciągniętymi na koniec wnioskami.

Na wstępie przedstawione zostało streszczenie w języku polskim i angielskim. W części teoretycznej Autor przedstawił dotychczasowy stan wiedzy o źródłach energii począwszy od konwencjonalnych źródeł takich jak źródła kopalniane skończywszy na odnawialnych źródłach energii. Ten fragment pracy nie wiąże się bezpośrednio z tematem pracy, ponieważ przedstawiona została w nim ogólnie dostępna wiedza. W kolejnych rozdziałach Autor przedstawił ogniwa pierwotne, ogniwa II rodzaju oraz ogniwa paliwowe. Trzeci rozdział dotyczy technologii wodorowych począwszy od charakterystyki wodoru poprzez metody otrzymywania i magazynowania wodoru. Rozdziały te związane są bezpośrednio z tematem pracy jednak zostały potraktowane pobieżnie. Autor w tej części nie odwołał się do aktualnego stanu wiedzy naukowej na temat realizowanych prac badawczych. Oczekuję że Autor, w trakcie obrony pracy doktorskiej, przedstawi na wstępie teoretyczne aspekty merytoryczne związane z potencjałem aplikacyjnym i kierunkami rozwoju technologii wykorzystującej nanorurki węglowe (CNT) oraz lekkie stopy litu. Usterki, które zauważyłem w tej części pracy to brak spójności graficznej w rycinach, brak dowożenia do rysunków w tekście (dotyczy Rys. 15, Rys 16, Rys 18, Rys 21). Jakość graficzna części rysunków mogła by być lepsza, co utrudnia zapoznanie się z nimi. Występuje brak spójności graficznej w schematach ogniwi (str.: 31, 32, 33, 34, 35, 36, 49). Przy charakterystyce ogniwa paliwowego wkraść się błąd w zapisie reakcji zachodzących na anodzie i katodzie (str. 40). W Tabeli 3 na stronie 39 Autor przedstawia szereg kluczowych informacji dotyczących niektórych ogniwi litowych, lecz zabrakło odniesienia się do tych danych





w tekście. Podobnie w tabeli 4 na stronie 43 zawarty jest wiele informacji na temat różnych wybranych ogniw paliwowych, podobnie zabrakło odniesienia do tych danych w tekście.

Cześć badawcza rozprawy wskazuje na dojrzałość naukową oraz kompletność warsztatu badawczego Doktoranta. W każdym z podpunktów części badawczej zawarty jest przegląd literaturowy na temat prowadzonych prac doświadczalnych. Według mnie lepszym rozwiązaniem byłoby przedstawienie takiego przeglądu literaturowego w części teoretycznej. Skutkowałoby to wypracowaniem zwięzłego i treściwego podsumowania, które prowadziłoby do sformułowania planowanego celu pracy i określenia jego zakresu. Charakterystyka merytoryczna aspektów pracy oraz dokonany przegląd literaturowy dotyczący analizowanego problemu przedstawionych w części doświadczalnej niweluje znacząco niedociągnięcia pierwszej części opisowej.

Cześć badawcza podzielona została na dwa nurty naukowe związane prawdopodobnie z rozwojem ścieżki naukowej Autora. W pierwszym nurcie prowadzonych prac badawczych Autor otrzymał bromowane wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT), które w kolejnym etapie modyfikował solą kwasu tiofosforowego. Nowa metoda modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych parami bromu jest wydajną metodą nadającą nanorurką wiele dodatkowych cech funkcjonalnych. Wyniki przeprowadzonych analiz (XPS) potwierdziły skuteczność bromowania. Kowalencyjnie związany brom może zapewnić aktywność chemiczną potrzebną nanorurkom do sprzęgania reszt organicznych w reakcje substytucji. Materiały takie jak MWCNT-Br mają duży potencjał w dziedzinie czujników elektrochemicznych i urządzeń mikroelektronicznych. Wartością dodaną tej metody jest prowadzenie reakcji w łagodnych warunkach co niesie ze sobą wartości ekonomiczne oraz ekologiczne. Uwagi dotyczące tej części pracy dotyczą: strona 55 wkradła się pomyłka redaktorska, reakcję prowadzono w 30 °C a nie w 300 °C., Strona 81 powinno być: ... *obecność kowalencyjnie związanych atomów Br (a nie Br₂) i ujemnie naładowanych form Br (a nie Br₂)*

Na tym etapie recenzji pracy pojawia się moje pierwsze pytanie:

Dlaczego największa skuteczność reakcji obserwowana była po 10 dnia (wskazują na to wyniki uzyskane dzięki spektroskopii rentgenowskiej. Produkty po 7 dniach prowadzenia reakcji zawierały 1,8 % wag., po 10 dniach 2,4% wag.; po 14 dniach 0,8 % wag. bromu). Czy Autor może postawić tezę związaną z spadkiem wydajności reakcji wraz z upływem czasu reakcji?



W dalszej części pracy Autor modyfikował solą kwasu tiofosforowego struktury Br-MWCNT. Zbudowane ogniwa wykazywały zwiększoną stabilność pracy przy jednoczesnym wzroście wydajności i żywotności ogniwa.

Następnie Autor przeprowadził serie badań w celu otrzymania materiałów hybrydowych służących do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i superlekkich stopów litu. Autor wytworzył materiały anodowe mające zastosowanie w akumulatorach litowo-jonowych (LIB) i sodowo jonowych (SIB), które kolejno modyfikował poprzez wprowadzenie do struktury stopu nanorurki węglowe. Przeprowadzone modyfikacje pozwoliły zwiększyć pojemność akumulatorów oraz zminimalizowały korozję w roztworach elektrolitów. Autor wytworzył także stopy wieloskładnikowe na bazie Li/Na: $Y_{5-x}Pr_xSb_{3-y}M_y$ ($M=Sn, Pb$) modyfikując stopy nanorurkami węglowymi (MWCNT). Zoptymalizowano udział MWCNT na poziomie 10% co znacznie zwiększyło zdolności rozładowcze baterii LIB i SIB. Znaczącym uzyskanym efektem jest także zwiększenie żywotności opracowanych akumulatorów.

Kolejne dwa układy ($Li_{12}Mg_3Si_3Al$; $Li_{12+x}Mg_{3-x}Si_{4-y}Sn_y$ ($x=y=0,48$) modyfikowane kompozytami Li_xZnO/La_2O_3-CNT) Autor opracował w celu oceny właściwości sorpcyjnych wodoru. Opracowane materiały wykazywały ponad 9% zdolność absorpcji i desorpcji wodoru.

W toku prowadzonych prac odkryto powstawanie czteroskładnikowego węgla $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}C_{0,86}$ otrzymanego podczas modyfikacji elektrod $Mg_{1,52}Li_{0,24}Al_{0,24}$ z wykorzystaniem MWCNT. Nowy układ znacząco zwiększył oporność korozyjną co może przełożyć się na wydłużenie żywotności układu.

Otrzymane przez Doktoranta rezultaty uważam za wartościowe zarówno pod względem naukowym, jak i praktycznym. Do tych interesujących pod względem naukowym należą:

- przeprowadzanie innowacyjnych syntez prowadzących do uzyskania nowych funkcjonalny materiał o szerokim zastosowaniu,
- dokładna interpretacji wyników analizy powierzchni i struktury otrzymywanych materiałów (wykorzystanie mikroskopii elektronowej SEM, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów XPS, dyfrakcji rentgenowskiej XRD) świadczy to o bardzo dobrym przygotowaniu Autora z zakresu analiz strukturalnych powszechnie stosowanych w inżynierii materiałowej,





- przeprowadzenie wielopoziomowych testów elektrochemicznych umożliwiających obiektywną ocenę właściwości funkcjonalnych wytworzonych materiałów, które prowadziły do udowodnienia postawionych tez projektowych.

Za cenny, praktyczny aspekt rozprawy uważam natomiast:

- opracowanie nowych do tej pory nieopisanych w dostępnej literaturze naukowej materiałów o ogromnym potencjale elektrochemicznym,

- opracowanie nowych układów umożliwiających optymalizację magazynowania wodoru oraz technik sterowania właściwościami tych materiałów.

Poniżej przedstawiam kilka pytań i komentarzy jakie nasunęły mi się podczas czytania tej części pracy.

- **Autor postawił tezę, iż wprowadzenie nanorurek węglowych do materiałów elektrodowych jako dodatku przewodzącego zamiast np. grafitu pozwoli znacząco poprawić jakość tych elektrod. Jakie parametry jakościowe zostaną poprawione?**
- **Na stronie 96 Autor stwierdził, iż optymalne stężenie CNT to 10% - proszę o rozwinięcie tego stwierdzenia.**
- **Po przeprowadzeniu pomiarów absorpcji i desorpcji wodoru ($\text{Li}_{12}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{Al}$; strona 104) zaobserwowano spowolnienie procesu desorpcji - co może być przyczyną tego zjawiska, i jakie mogą być jego konsekwencje a w zastosowaniach aplikacyjnych?**

Także w tej części pracy, podobnie jak w opisie teoretycznym, ilość błędów redakcyjnych jest znikoma, a nieściśności merytoryczne i niedociągnięcia stylistyczne są nieliczne. Zauważone przeze mnie usterki zaznaczyłem w tekście recenzowanego egzemplarza pracy. Należą do nich na przykład: str. 88 Rys. 52 (c) w opisie pojawia się Bi, powinno być Pb, to samo dotyczy Rys. 53; Str. 107 niezrozumiałe nieściśłe zwroty: *Początkowy stopi produkt reakcji po nawodornieniu...; W celu identyfikacji faz, eksperymentalne wzory proszków porównano z obliczonymi dla znanych związków, początkowe modele struktur z literatury lub struktury monokrystaliczne zostały zoptymalizowane (udoskonalone) przy użyciu FullProf.* – (błędy stylistyczne oraz stosowanie skrótów myślowych). W tekście zabrakło wykazu stosowanych skrótów.



Wymienione uwagi w porównaniu z zaletami pracy mają marginalne znaczenie i nie przesłaniają wartości badań wykonanych i opisanych przez Doktoranta.

Dyskusję wyników kończy podsumowanie przedstawione w formie pięciostronicowego opisu syntetycznych wniosków. Wynikają one z przeprowadzonych badań, są logicznie ze sobą powiązane i potwierdzają założoną tezę.

Praca została opracowana na podstawie bogatego, liczącego 173 pozycji, piśmiennictwa, opublikowanego głównie w ostatnim dziesięcioleciu. W części doświadczalnej piśmiennictwo dobrze dobrane i prawidłowo cytowane. W części teoretycznej w dysertacjach nie należy odwoływać się do artykułów popularnonaukowych oraz encyklopedii internetowych (pozycja 19, 21,22,23,24,50).

W konkluzji stwierdzam, że mgr Damian Kulawik, realizując cele badawcze rozprawy, wykazał się dużą wiedzą, przede wszystkim w zakresie syntezy stopów wieloskładnikowych z metalami przejściowymi ziem rzadkich oraz pierwiastkami p lub s elektronowymi, a także tworzeniu materiałów hybrydowych poprzez łączenie opracowywanych struktur z wielościennymi nanorurkami węglowymi. Wykazał się również umiejętnością poprawnej interpretacji wyników badań doświadczalnych i znajdowania między nimi związków przyczynowo-skutkowych. Wyniki te doprowadziły do otrzymania bromowanych wielościennych nanorurek węglowych oraz czterech układów stopów metali, modyfikowanych w kierunku wydajnych magazynów wodoru oraz nowych materiałów elektrodowych.

Uważam, że zarówno praca badawcza, jak i aktywność naukowa Doktoranta świadczą o Jego dużej dojrzałości naukowej. Jest on współautorem 28 publikacji naukowych oraz 3 patentów. Doktorant odbył 4 staże naukowe, uczestniczył w 13 konferencjach krajowych i zagranicznych wygłaszając komunikaty ustne oraz w 9 konferencjach krajowych i zagranicznych prezentując wyniki badań w formie posterów. Pan Damian Kulawki był kierownikiem projektu finansowanego przez NCN pt.: Materiały hybrydowe służące do magazynowania wodoru na bazie nanorurek węglowych i nowych superlekkich stopów litu 2015/19/N/ST8/03922. Autor był wykonawcą w 5 projektach badawczych, finansowanych przez NCBiR i NCN. Uczestniczył w 4 projektach dydaktycznych.

Reasumując stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr. Damiana Kulawika pt.: *Wybrane związki heteroorganiczne i modyfikowane nimi nanorurki węglowe oraz*



superlekkie stopy litu jako materiały hybrydowe służące do magazynowania energii i wodoru
w pełni spełnia wymagania ustawowe, od których uzależnione jest nadanie stopnia doktora nauk chemicznych. Zwracam się do Rady ds. Nadawania Stopni Naukowych i Stopni w Zakresie Sztuki Uniwersytetu Humanistyczno-Przyrodniczego im. Jana Długosza o dopuszczenie mgr. Damiana Kulawika do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Robert Zyring