

***Dr hab. inż. Marek Warzecha, prof. PCz
Katedra Metalurgii i Technologii Metali
Politechnika Częstochowska***

***ul. Armii Krajowej 19
42-201 Częstochowa
tel.: 34 3250673; fax: 34 3250797
e-mail: marek.warzecha@pcz.pl***

Częstochowa, 21.09.2020

R e c e n z j a

**rozprawy doktorskiej mgr Moniki Bugajskiej:
„Właściwości termodynamiczne stopów Ag-Li-Sb”.**

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, zawarte w piśmie IMIM/DP/272/2020 z dn. 21.07.2020 r.

Tematyka recenzowanej pracy związana jest z badaniami prowadzonymi w zakresie poszukiwania nowych materiałów anodowych do akumulatorów litowo-jonowych. Akumulatory te są szeroko stosowane w wielu różnych urządzeniach elektrycznych i elektronice użytkowej, co wynika z ich zalet w stosunku do innych akumulatorów. Podstawowymi zaletami są większa pojemność i napięcie, przez co mogą być mniejszych gabarytów i lżejsze niż ich inne odpowiedniki, co jest bardzo ważne w wielu zastosowaniach praktycznych. Ponadto, ponieważ nie mają efektu pamięci, charakteryzują się dużą powtarzalnością cykli rozładowanie-ładowanie. Naturalnie, pojemność akumulatora i jego napięcie zależy od materiałów z jakich wykonano ogniwa, na które składają się anoda, katoda i elektrolit.

Obecnie, anody w akumulatorach litowo-jonowych wykonuje się zwykle z grafitu, ale cały czas w licznych ośrodkach naukowych i badawczo-rozwojowych prowadzone są próby zastosowania innych materiałów. Takim materiałem, który miał zastąpić grafit, był krzem. Jednak pomimo obiecujących rezultatów początkowych (znaczny wzrost pojemności akumulatorów), badania wykazały, że wielokrotne ładowania i rozładowania prowadzą do zniszczenia anody. Skłoniło to naukowców nad próbami zastosowania krzemu w postaci np.

nanorurek krzemowych. Podejmowane są również próby zastosowania tlenków litowo-tytanowych czy litowo-manganowych oraz stopów, takich jak na przykład w badaniach podejmowanych przez mgr Monikę Bugajską. W przypadku nowych lub modyfikowanych stopów, konieczne jest pozyskanie wiedzy z zakresu ich właściwości termodynamicznych oraz ich równowagi fazowej.

Ciągły rozwój elektroniki użytkowej, czy samochodów elektrycznych oraz potencjalne korzyści z możliwości magazynowania energii z paneli fotowoltaicznych, czyni badania nad poprawą parametrów pracy (przede wszystkim pojemność i żywotność) akumulatorów litowo-jonowych niezwykle istotnymi. Na tym tle podjęte i przeprowadzone przez Doktorantkę badania są bardzo cenne.

Praca dotyczy określenia właściwości termodynamicznych stopów Ag-Li-Sb. Autorka umiejętnie sformułowała problem badawczy, dokonała poprawnego doboru materiału badawczego i właściwych metod badawczych, przeprowadziła analizę otrzymanych wyników badań, a na koniec poprawnie sformułowała wnioski, adekwatne do otrzymanych wyników. Temat rozprawy, jej zakres oraz zastosowane metody badawcze pozwalają zakwalifikować ją do dyscypliny inżynieria materiałowa. Prezentowane w pracy badania należy zakwalifikować do badań podstawowych, niemniej jednak ich wyniki mogą zostać wykorzystane do rozwiązań przemysłowych.

Recenzowana dysertacja ma formę zwartej opracowania, o układzie klasycznym. Temat rozprawy informuje o przedmiocie rozważań w pracy, choć w moim odczuciu mógłby zostać nieco bardziej uszczegółowiony. Praca formalnie podzielona jest na część teoretyczną i doświadczalną, choć ten podział nie jest do końca zachowany, gdyż Doktorantka – w części, którą nazywa teoretyczną – wprowadza już metodykę i metodologię badań, umieszczając tutaj już część swoich wyników. Brak tu wyraźniej granicy pomiędzy teorią a badaniami własnymi Autorki. Wstęp do pracy, a właściwie wprowadzenie, napisany jest poprawnie, informuje o istocie problemu stawianego w pracy oraz o zamierzonym sposobie jego rozwiązania, co znacznie ułatwia dalszą analizę pracy.

W dalszej części Doktorantka poprawnie formułuje i przedstawia cel pracy, natomiast brak w niej postawionej tezy, którą można było przecież sformułować. Celem pracy jest określenie właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych na bazie Ag-Li-Sb w wysokich temperaturach. Związki międzymetaliczne tego stopu jawią się jako potencjalne materiały anodowe dla baterii jonowo-litowych. Kandydatka dostrzegła brak w ogólnodostępnej literaturze danych termodynamicznych dla tych stopów oraz kompletnego diagramu fazowego układu Ag-Li-Sb. Założony cel poznawczy wzbogaca teorię o entalpii

mieszania ciekłych stopów z układu trójskładnikowego Ag-Li-Sb oraz standardowej entalpii tworzenia i standardowej energii Gibbsa fazy trójskładnikowej Li_2AgSb . Tak sformułowany cel poznawczego dysertacji wskazuje wyraźnie wkład Autorki do badań z zakresu inżynierii materiałowej.

W części badawczej pracy Doktorantka zawarła wyniki badań eksperymentalnych, dotyczących pomiarów kalorymetrycznych oraz siły elektromotorycznej wraz z miareczkowaniem kulometrycznym. Ponadto, Autorka wykorzystowała także metody obliczeniowe przeprowadzając stosowne obliczenia termodynamiczne. Badania modelowe posłużyły jako narzędzie wspomagające przy opracowywaniu nowych materiałów. Badania prowadzone były w dwóch ośrodkach naukowych, w jednostce macierzystej, tj. Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie oraz na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wiedeńskiego. Wzbogaciło to znacznie zastosowany podczas realizacji pracy warsztat badawczy. Stopy wytworzono w piecu oporowym, analizę składu chemicznego przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym, wyposażonym w EDS. Analizę dyfrakcji promieni rentgenowskich przeprowadzono na dwóch różnych dyfraktometrach, w dwóch niezależnych ośrodkach naukowych. Wykorzystano również kalorymetr typu Calvet. Niezwykle istotnym jest, że duża ilość badań przeprowadzona została w warunkach wysokotemperaturowych, a każdy kto zajmuje się tego typu badaniami wie jak problematyczne są tego typu badania. Dlatego w dobie badań często czysto modelowych/komputerowych, jest to warte podkreślenia, choć i Doktorantka sięga po takie narzędzia, jednak w celu przeprowadzenia pewnych weryfikacji, czy jako badania wspomagające.

Reasumując, część badawcza pracy jest napisana na wysokim poziomie naukowym. Wyniki przeprowadzonych przez Doktorantkę prac są szeroko opisane, poddane analizie, a w rezultacie wyjaśniają szerzej niż dotychczas badane zjawisko, a zatem poszerzają dotychczasową wiedzę w tym zakresie.

Od strony technicznej, praca napisana jest przejrzysto i czytelnie. Zawiera wymagane elementy, takie jak wstęp, wyodrębnioną część teoretyczną i praktyczną (o uwagach w tym zakresie pisałem wcześniej), podsumowanie obejmujące stwierdzenia i wnioski oraz bibliografię. Dodatkowo, praca zawiera streszczenie w języku polskim i angielskim. Co do strony technicznej, którą oceniam wysoko, moje uwagi dotyczą głównie tabel i rysunków. W większości tabel, można było zwiększyć wielkość czcionki, bez zaburzania struktury pracy, a polepszyło by to jej czytelność. Jeżeli chodzi o rysunki, zawarte w nich opisy są prowadzone różnymi czcionkami, a nawet w przypadku takiej samej czcionki różnią je

wielkości. Ponadto różna jest też jakość, która w kilku przypadkach powinna być poprawiona, przed ewentualnym publikowaniem. Można było to ujednoczyć dla całej pracy.

W związku z niektórymi wątpliwościami, jakie zaistniały podczas lektury rozprawy doktorskiej, przedstawiam stwierdzenia i uwagi, które powinny zostać wyjaśnione i przedyskutowane podczas publicznej obrony:

1. Jednym ze składników badanych stopów jest srebro. Podnosząc aspekt użytkowy pracy i myśląc o ewentualnym praktycznym zastosowaniu stopów na materiały elektrodowe, nasuwa się pytanie: czy możliwe jest zastąpienie srebra innym metalem, o podobnych do srebra właściwościach, który jednocześnie jest tańszy, jak na przykład miedź?
2. W części pracy poświęconej opisowi metody pomiaru siły elektromotorycznej Autorka podaje, że jako elektroda odniesienia stosowany był dwufazowy stop Bi-Li (faza ciekła + faza $\text{Li}_3\text{Bi}_{(s)}$). Ponieważ elektroda ta ma niższy potencjał chemiczny litu od elektrody zbudowanej z czystego litu możliwe jest ograniczenie rozpuszczalności litu w elektrolicie używanym podczas badań. Czy można zastosować inne stopy litu do tego samego celu?
3. W niniejszej pracy do badania stopów Ag-Li-Sb Autorka stosowała metody pomiaru danych termodynamicznych, takie jak metoda pomiaru siły elektromotorycznej i kalorymetria. Jakie inne metody doświadczalne, niekoniecznie termodynamiczne, stosowane są do badania układów równowag fazowych?

Reasumując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa jest samodzielnym rozwiązaniem złożonego problemu badawczego o charakterze podstawowym a ponadto ma pewien potencjał użytkowy. Doktorantka wniosła oryginalny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej określenia właściwości termodynamicznych stopów trójskładnikowych, w szczególności z układu Ag-Li-Sb. Uzyskane wyniki badań poszerzają wiedzę z zakresu wartości entalpi mieszania tych stopów oraz standardowej entalpi tworzenia i energii Gibbsa dla fazy Li_2AgSb . Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Moniki Bugajskiej spełnia wymogi Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym z dn. 14 marca 2003 r. (*D.U. RP nr 65 z 16 kwietnia 2003r. poz. 595 z późn. zm.*) i wnoszę o dopuszczenie pracy do publicznej obrony.

Warecki