

Łódź, 21.08.2025

dr hab. Mariola Brycht, prof. UŁ

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii,

Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

ul. Tamka 12, 91-403 Łódź

e-mail: mariola.brycht@chemia.uni.lodz.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Denisa Kopca pt.:**“Synthesis and characterization of carbon cathode materials for secondary lithium-oxygen cells”**

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Denisa Kopca, zrealizowana na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem dr. hab. Krzysztofa Kierzka, prof. PWr, poświęcona jest opracowaniu i optymalizacji nowych materiałów katodowych na bazie węgla przeznaczonych do ogniw litowo-tlenowych. Głównym celem badań było zaprojektowanie i synteza takich materiałów oraz dostosowanie ich właściwości strukturalnych i powierzchniowych w celu zwiększenia wydajności elektrochemicznej. Autor szczególną uwagę poświęcił porowatości, przewodnictwu, stabilności oraz aktywności katalitycznej, dążąc do poprawy sprawności, pojemności i trwałości ogniw litowo-tlenowych.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna, zważywszy na intensywny rozwój nowej generacji akumulatorów, w szczególności ogniw litowo-tlenowych, które wyróżniają się wyjątkowo wysoką gęstością energii teoretycznej w porównaniu z klasycznymi ogniwami litowo-jonowymi. Największym wyzwaniem pozostaje opracowanie wydajnych, trwałych i jednocześnie opłacalnych materiałów katodowych, zdolnych do zapewnienia prawidłowego przebiegu reakcji redukcji i ewolucji tlenu w trakcie cykli ładowania i rozładowania. Węgiel jako materiał elektrodowy jest szczególnie obiecujący ze względu na dużą powierzchnię właściwą, przewodnictwo i możliwość modyfikacji struktury, ale ma też swoje ograniczenia, takie jak reakcje uboczne i podatność na degradację. Dlatego opracowanie katod na bazie węgla o odpowiednio dobranej morfologii, chemii powierzchni i trwałości ma istotne znaczenie zarówno naukowe, jak i praktyczne. Może bowiem pozwolić na przezwyciężenie barier hamujących rozwój ogniw litowo-tlenowych i przybliżyć tę technologię do zastosowań komercyjnych.

Recenzowana rozprawa ma przejrzystą, klasyczną strukturę. Po częściach wstępnych (podziękowania, spis treści, wykazy tabel i rysunków, lista skrótów) następuje krótkie wprowadzenie (1 strona) oraz bardzo obszerny przegląd literaturowy (33 strony). Cele i zakres badań (około 3 strony) zostały sformułowane jasno,

część metodologiczna (10 stron) jest przedstawiona w sposób precyzyjny i zrozumiały, a część poświęcona wynikom i ich omówieniu (74 strony) jest logicznie uporządkowana i poparta licznymi rysunkami i tabelami. Rozprawę kończy zwięzłe podsumowanie (3 strony), w którym autor podkreśla główne osiągnięcia i ich znaczenie. Bibliografia obejmuje 234 pozycje – jest obszerna, aktualna i dobrze dobrana, co świadczy o bardzo dobrej znajomości tematu. Całość uzupełnia 61 rycin i 33 tabele, które ułatwiają odbiór pracy. Jedynym brakującym elementem jest część poświęcona dorobkowi naukowemu doktoranta (publikacje, konferencje, projekty, staże), ale brak ten nie wpływa na wartość merytoryczną rozprawy.

Przegląd literatury jest obszerny, dobrze uporządkowany i napisany w sposób krytyczny. Autor szeroko omawia baterie metalowo-powietrzne jako nowoczesnej klasy systemy magazynowania energii, wskazując ich podstawowe zasady działania, kluczowe właściwości oraz bariery utrudniające komercjalizację. Autor rozprawy poświęcił szczególną uwagę bateriom litowo-tlenowym, omawiając zarówno ich wyjątkowo wysoką teoretyczną gęstość energii, jak i problemy, takie jak ograniczona stabilność cykliczna, wysokie nadpotencjały i reakcje uboczne. Doktorant szczegółowo analizuje materiały katodowe, przede wszystkim te oparte na węglu, opisując metody ich syntezy, strukturę, porowatość, przewodnictwo i właściwości katalityczne. Uwzględnia także katody niewęglowe i ich potencjalne zalety, co sprawia, że analiza ma charakter zrównoważony i krytyczny. W dalszej części przeglądu autor przedstawia strategie poprawy parametrów katod poprzez odpowiednie projektowanie struktury i modyfikacje powierzchniowe, wskazując przy tym szersze trendy badawcze oraz wciąż nierozwiązane problemy w tej dziedzinie. Całość dowodzi bardzo dobrej orientacji doktoranta w stanie wiedzy oraz zapewnia solidne podstawy do sformułowania celów badawczych. Bibliografia jest obszerna, trafnie dobrana i aktualna, co gwarantuje pełny i wyważony obraz stanu badań. Łącznie przegląd literatury stanowi spójną i rzetelną podstawę do prezentacji oraz krytycznej analizy uzyskanych wyników eksperymentalnych.

Część rozprawy poświęcona wynikom i ich omówieniu jest opracowana w sposób systematyczny i obejmuje sześć komplementarnych podejść do syntezy i optymalizacji katod na bazie węgla przeznaczonych do ogniw litowo-tlenowych. Każdy z badanych materiałów został szczegółowo scharakteryzowany i poddany krytycznej ocenie pod względem właściwości elektrochemicznych.

- *Wpływ temperatury syntezy na nanowłókna węglowe (CNF) otrzymane na katalizatorze referencyjnym.* Doktorant prowadził wzrost CNF metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) w zakresie temperatur 450–600°C, stosując katalizator referencyjny (Ni-Al₂O₃). Wykazał wyraźny związek pomiędzy temperaturą a właściwościami teksturalnymi: powierzchnia właściwa systematycznie rosła wraz ze wzrostem temperatury, natomiast objętość porów zwiększała się od 450 do 550°C, po czym malała. Wszystkie CNF miały charakter mezoporowaty i wykazywały zbliżoną morfologię oraz stopień nieuporządkowania, co doktorant potwierdził badaniami SEM i spektroskopii Ramana. Pomiarzy elektrochemiczne nie ujawniły prostej korelacji pomiędzy teksturą a działaniem elektrochemicznym, ale próbka CNF500 charakteryzowała się wysoką

pojemnością rozładowania, dobrą odwracalność i stabilnością cykliczną. Na tej podstawie doktorant wybrał ją do dalszych badań nad domieszkowaniem azotem.

- *Wpływ domieszkowania azotem na CNF500.*

Znaczna część pracy dotyczyła wprowadzania grup funkcyjnych zawierających azot do CNF500 z wykorzystaniem zarówno strategii *in-situ*, jak i *ex-situ*. Doktorant badał wpływ rodzaju prekursora, temperatury i pH. Analizy elementarne oraz XPS potwierdziły skuteczne wprowadzenie azotu we wszystkich przypadkach, przy czym proporcje pomiędzy azotem związanym w strukturze objętościowej, a tym na powierzchni różniły się w zależności od metody. Funkcjonalizacja *in-situ* z użyciem kilku różnych prekursorów okazała się szczególnie skuteczna – domieszkowanie amoniakiem i melaminą (CNF500-Am-Me) dało najwyższą zawartość azotu w całej objętości materiału. Z kolei metoda *ex-situ*, wykorzystująca obróbkę hydrotermalną (CNF500/HT-N25/180), prowadziła do najbogatszej w grupy azotowe powierzchni, co ma duże znaczenie dla aktywności katalitycznej. Pomiarów elektrochemicznych wykazały, że domieszkowanie azotem istotnie poprawia właściwości katod na bazie CNF w ogniwach litowo-tlenowych – zwiększa pojemność pierwszego cyklu rozładowania, poprawia odwracalność i stabilność cykliczną w porównaniu z materiałem niedomieszkowanym. Doktorant zwrócił uwagę także na rolę poszczególnych form azotu (pirydynowej, pirolowej i grafitowej) wskazując, że wywierają one różny wpływ na aktywność katalityczną i trwałość materiału.

- *Wpływ temperatury syntezy na CNF otrzymywane na katalizatorze ze szczawianu niklu.*

Jako alternatywę dla katalizatora referencyjnego $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, doktorant zastosował prekursor szczawianu niklu do syntezy CNF metodą CVD w tym samym zakresie temperatur. Uzyskał poprawną syntezę w każdych warunkach, ale wydajność była znacząco niższa niż przy katalizatorze referencyjnym. Analizy strukturalne wykazały podobny stopień nieuporządkowania, jak w CNF na $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, jednak parametry teksturalne były gorsze – niższa powierzchnia właściwa, mniejsza objętość porów i udział mezoporów. Również w tym przypadku zachowanie elektrochemiczne nie korelowało jednoznacznie z teksturą, ale CNF500-NiOx okazał się najlepszy, łącząc satysfakcjonującą pojemność pierwszego cyklu, dobrą odwracalność i stabilność cykliczną. Dlatego doktorant uznał, że także w tym układzie temperatura 500°C jest optymalna do dalszej syntezy kompozytów.

- *Porównanie węgli aktywnych (AC) o różnej porowatości.*

Doktorant otrzymał pięć węgli aktywnych ze smoły węglowej poprzez pirolizę (520°C i 600°C) oraz aktywację chemiczną KOH lub H_3PO_4 . Zsyntetyzowane materiały znacząco różniły się strukturą porów: aktywacja KOH prowadziła do materiałów głównie mikroporowatych, natomiast H_3PO_4 – do mezoporowatych. Badania elektrochemiczne wykazały, że obecność mezoporów odgrywa kluczową rolę w ułatwianiu dyfuzji tlenu i zwiększaniu pojemności pierwszego cyklu rozładowania – węgiel aktywowany H_3PO_4 dawał znacznie wyższe wartości niż materiały mikroporowate. Jednocześnie doktorant zaobserwował gorszą stabilność cykliczną,

co pokazuje kompromis między wysoką pojemnością a trwałością. Spośród wszystkich próbek to właśnie AC/H₃PO₄ uznał za najbardziej obiecujący materiał bazowy do dalszych badań nad kompozytami, ponieważ kluczowym kryterium projektowym była wysoka pojemność pierwszego cyklu.

- *Rozwój kompozytów CNF/AC.*

Kompozyty katodowe doktorant otrzymał poprzez zmieszanie AC/H₃PO₄ z prekursorami szczawianu niklu o zawartości 10, 20 i 50% wag., a następnie przeprowadzenie wzrostu CNF metodą CVD w temperaturze 500°C. Wykazał, że wyższa zawartość Ni sprzyjała powstawaniu gęstszych sieci nanowłókien, co skutkowało większą powierzchnią właściwą i objętością porów. Kompozyty łączyły porowatość AC z przewodnictwem CNF, wykazując wyraźny efekt synergiczny. Badania elektrochemiczne pokazały, że kompozyty charakteryzują się wyższą pojemnością pierwszego cyklu, lepszą odwracalnością i stabilnością cykliczną w porównaniu zarówno do pojedynczych składników. Dodatkowe testy prowadzone przy różnych warunkach (gęstości prądu, ograniczeniach pojemności) podkreśliły znaczenie właściwego zrównoważenia parametrów pracy ogniwa litowo-tlenowego.

- *Aerożele na bazie nanorurek węglowych (CNT) jako wolnostojące katody.*

Doktorant opracował aerożele na bazie CNT metodą homogenizacji, zamrażania i liofilizacji dyspersji CNT z dodatkiem trietylenotetraaminy jako środka sieciującego. Metoda ta wymagała jedynie niewielkiej ilości środka sieciującego i nie wymagała wstępnej funkcjonalizacji CNT. Doktorant udowodnił, że stężenie nanorurek węglowych miało istotny wpływ na strukturę i właściwości – optymalne rezultaty uzyskał przy stężeniu 4,5 mg·mL⁻¹. Tak przygotowane wolnostojące katody łączyły hierarchiczną porowatość z dobrą przewodnością, co przekładało się na wysoką pojemność pierwszego cyklu rozładowania, dobrą odwracalność i stabilną pracę w kolejnych cyklach. Analizy post-mortem oraz spektroskopia impedancyjna, które doktorant przeprowadził, potwierdziły wysoką odporność tych materiałów, wskazując na duży

Complementary post-mortem analyses and electrochemical impedance spectroscopy confirmed their robustness, underlining the potential of CNT aerogels as advanced cathodes.

We wszystkich sześciu częściach wyniki zostały przedstawione w sposób przejrzysty i systematyczny, poparte szerokim zestawem danych fizykochemicznych i elektrochemicznych. Liczne rysunki i tabele w czytelny sposób ilustrują uzyskane rezultaty. Całość jednoznacznie pokazuje umiejętność doktoranta w zakresie projektowania i realizacji złożonych strategii eksperymentalnych, formułowania istotnych zależności pomiędzy strukturą a właściwościami oraz wyciągania wniosków o znaczeniu zarówno naukowym, jak i praktycznym dla rozwoju technologii ogniwa litowo-tlenowych.

Badania przeprowadzone przez doktoranta przyczyniły się do poszerzenia wiedzy z zakresu chemii materiałów, elektrochemii oraz metod charakteryzacji. Doktorant zrealizował założone cele i przedstawił wyniki o wyraźnej wartości naukowej. Rozprawa świadczy o solidnym przygotowaniu badawczym, dużej wszechstronności oraz nowoczesnym podejściu do rozwiązywania złożonych problemów naukowych, a także

o skutecznym wsparciu ze strony promotora. Niemniej jednak, kilka kwestii warto byłoby doprecyzować podczas publicznej obrony:

1. Domieszkowanie azotem metodą *ex-situ*: dlaczego w eksperymentach funkcjonalizacji *ex-situ* doktorant zastosował amoniak jako jedyne źródło azotu, podczas gdy w podejściu *in-situ* doktorant przebadiał różne prekursory azotu i ich kombinacje? Czy można byłoby rozważyć inne prekursory w metodzie *ex-situ*?
2. Nanowłókna węglowe otrzymane na katalizatorze ze szczawianu niklu: powierzchnia właściwa i objętość porów przy temperaturze 550°C odbiegają od ogólnej tendencji. Jak doktorant wyjaśnia tę anomalię? Czy może to być związane z niepewnością pomiarową, czy istnieje inne wyjaśnienie?
3. Kompozyty CNF/AC: dlaczego badano jedynie zakres 10–50% wag. zawartości niklu, skoro wydajność syntezy rosła wraz ze wzrostem udziału Ni? Czy rozważano wyższe wartości, czy też istniały jakieś ograniczenia?
4. Aerożele na bazie CNT: testy mechaniczne oparto głównie na prostych próbach ściskania oraz ocenie wizualnej. Czy nie byłoby wskazane uzupełnienie ich bardziej ilościowymi pomiarami, takimi jak analiza naprężenie-odkształcenie czy wyznaczenie modułu sprężystości? Jak istotne byłyby takie parametry dla praktycznych zastosowań aerożeli na bazie CNT?
5. Powtarzalność i odtwarzalność wyników – rozprawa nie wspomina wprost, czy syntezy i pomiary elektrochemiczne były wykonywane wielokrotnie. Czy badania były powtarzane? Jeśli tak, to jaką metodę statystyczną zastosowano do ich opracowania?
6. Opłacalność i potencjał wykorzystania w skali przemysłowej: czy doktorant rozważał aspekt opłacalności i możliwości skalowania badanych metod w kontekście ich potencjalnego zastosowania przemysłowego? Wobec praktycznej orientacji tego obszaru badań, krótka refleksja na ten temat mogłaby dodatkowo podkreślić znaczenie rozprawy.
7. Mechanizmy reakcji w ogniwach litowo-tlenowych: czy doktorant przeprowadził lub rozważał dodatkowe analizy produktów rozładowania, np. z wykorzystaniem XRD, FTIR czy XPS po cyklach pracy ogniwa? Jakich dodatkowych informacji mogłyby one dostarczyć na temat mechanizmu reakcji w ogniwie litowo-tlenowym?
8. Specjacja azotu: na ile można uznać przypisania typów azotu na podstawie wyników XPS za wiarygodne i jak mocno uzasadniają one obserwowaną poprawę parametrów elektrochemicznych?

Pytania te nie są krytyką, lecz propozycją zagadnień do dyskusji, które mogą wzbogacić przebieg obrony.

Z redakcyjnego punktu widzenia rozprawa prezentuje bardzo wysoki poziom i wymaga jedynie drobnych korekt oraz dopracowania kilku kwestii technicznych:

- lista skrótów byłaby bardziej przejrzysta, gdyby uporządkować ją alfabetycznie.
- w tekście pojawiają się akronimy, które nie zostały wcześniej zdefiniowane.

- Tabela 12 mogłaby być zestawiona według tego samego porządku nazw próbek co tabela 3.
- w sekcji 6.3.3 (strona 94) występuje rozbieżność pomiędzy tekstem a opisem rysunku 31 dotyczącym przypisania próbek 450°C i 550°C – wymaga to doprecyzowania.
- w sekcji 6.4 (strona 96) dane dotyczące ubytku masy AC/H₃PO₄ różnią się w tekście i w tabeli 24.
- w sekcji 6.4 (strona 97) opis obrazów SEM odnosi się do porównania rysunków 32.6 i 33.1, przy czym rysunek 32.6 dotyczy próbki AC/CP520/3KOH po aktywacji. Najpewniej zamierzonym porównaniem było zestawienie rysunków 33.1 oraz 32.1–3, czyli próbek przed aktywacją.
- w tabeli 33 brakuje wyników dla Aero_7.5, mimo że zostały omówione w tekście. Ponadto tylko w tej tabeli wartości odwracalności w pierwszym cyklu podano z dokładnością do jednego miejsca po przecinku (np. 98,9%), podczas gdy w pozostałych tabelach zaokrąglono je do liczb całkowitych (np. 99%). Warto zachować jednolity format.

Uwagi te mają charakter wyłącznie redakcyjny i nie wpływają na wartość merytoryczną rozprawy.

Podsumowując, rozprawa wyróżnia się wysoką jakością naukową, oryginalnością i nowością. Przedstawione wyniki są obszerne, poprawnie zinterpretowane i mają istotne znaczenie praktyczne. Praca w pełni spełnia wymagania określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2024 r., poz. 1571 z późn. zm.). Dlatego rekomenduję przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie Pana mgr. inż. Denisa Kopca do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

