

Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Sylwii Kozdry pt. „Mechanochemiczne otrzymywanie i badania właściwości polimerowych kompozytów przewodzących”

Niektóre spośród najważniejszych obserwowanych obecnie trendów cywilizacyjnych opierają się w ogromnym stopniu na wydajnych urządzeniach do magazynowania i konwersji energii wykorzystujących w swoim działaniu procesy elektrochemiczne. Wymienić tu należy przede wszystkim rosnące znaczenie przenośnych, osobistych urządzeń elektronicznych (smartfony, laptopy, tablety), transport bezemisyjny (samochody elektryczne), oraz magazyny energii dla odnawialnych źródeł energii. Funkcjonowanie takich urządzeń jak baterie pierwotne i wtórne, ogniwa paliwowe, kondensatory elektrochemiczne, itp., zależy z kolei w znacznym stopniu od opracowania materiałów przewodzących o pożądanych charakterystykach elektrycznych, mechanicznych, termicznych, itd. Wśród tych materiałów poczesne miejsce zajmują przewodzące jonowo membrany i folie polimerowe i kompozytowe, stosowane jako elektrolity stałe bądź też separatory w nowych generacjach wysokoenergetycznych i bezpiecznych ogniw litowych. Jednocześnie materiały polimerowe i kompozytowe jako takie znajdują zastosowanie w wielu innych dziedzinach życia, stąd też wynika szybki rozwój rozmaitych technik inżynierii materiałowej, zmierzających do otrzymywania funkcjonalnych materiałów o ściśle zdefiniowanych właściwościach użytkowych. Praca pani mgr inż. Sylwii Kozdry łączy w sobie aspekty inżynierii materiałowej z elementami elektrochemii, wpisując się bardzo dobrze w obecne trendy stosowanych badań naukowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa liczy 148 stron (nie licząc streszczeń), 85 rysunków (wykresy, schematy, fotografie), oraz 20 tabel. Przedstawiona bibliografia liczy 164 pozycje. Praca mgr inż. Kozdry posiada tradycyjny układ i zaczyna się od wstępu i części literaturowej, po której sformułowany jest cel i zakres pracy. Następnie przedstawione są wyniki badań i, w osobnym rozdziale, dyskusja wyników. Całość kończą wnioski i spis cytowanej literatury. Praca ogólnie napisana jest starannie i przejrzysto, recenzent nie dopatrywał się również istotnej liczby błędów edycyjnych.

W części teoretycznej doktorantka przedstawia obecny stan wiedzy na temat mechanochemii jako techniki stosowanej w inżynierii materiałowej. Opisano mechanizmy procesów zachodzących podczas mieszania i mielenia w młynach kulowych. Przedstawiono różne typy aparatury, tj. młyny i mieszalniki o różnej konstrukcji i zasadzie działania, stosowanej w procesach mechanochemicznych. Ta część analizy literaturowej opracowana jest w sposób przejrzysty i rzeczowy, znamionujący bardzo dobrą znajomość zagadnienia zarówno od strony teoretycznej jak i praktycznej. Następnie doktorantka skupiła się na opisanu podstaw teoretycznych i stanu wiedzy na temat polimerów przewodzących. W tej części można dopatrzeć się kilku nieścisłości, bądź też niekonsekwencji, które można przypisać mniejszemu doświadczeniu i słabszemu odczytaniu w literaturze naukowej. Na przykład diagram na Rys. 3.7, zaczerpnięty z jednej z cytowanych prac i mający przedstawiać najważniejsze kamienie milowe w dziedzinie elektrolitów polimerowych, zawiera wiele skrótów trudnych do odszyfrowania dla niewtajemniczonego czytelnika, a ponadto zawiera nieprecyzyjne tłumaczenia (np. „elektrolit węglowy z dodatkiem LiCoO₂ SONY”).

Nieco brakuje też klarownej klasyfikacji materiałów przewodzących ze względu na ośrodek, w którym poruszają się kationy litu, mianowicie na materiały krystaliczne i kompleksy polimerowe. Do pierwszych należy azotek litu, a do drugich, np. kompleksy soli z polimerami takie jak te oparte na PEO. Zasadniczo tylko ta druga kategoria materiałów ma realne znaczenie w bateriach litowych ze względu na możliwość formowania w postaci elastycznych folii, chociaż można z tym polemizować.

Warto byłoby też wyraźnie wyszczególnić kategorię żelowych elektrolitów polimerowych, które mają w sobie zalety elektrolitów ciekłych, ale bez ich wad. Sformułowanie: „W strukturze polimerowej matrycy rozproszone są składniki aktywne (modyfikatory aktywne), które pełnią rolę źródeł jonów metali (np. Li⁺)...” brzmi nieco sztucznie i nieprecyzyjnie. Zamiast tego lepiej mówić o tworzeniu kompleksu polimeru z solami litu, w których za sprawą wolnych par elektronowych na pewnych atomach (najczęściej tlen w układach polieterowych) następuje dysocjacja soli, w wyniku czego powstają wolne nośniki ładunku. Idąc dalej, sformułowanie „aktywacja właściwości przewodzących polimeru” może sugerować, że owe właściwości były wcześniej obecne, tyle że nieaktywne. Tymczasem przed dodaniem modyfikatorów (trzymając się tej terminologii) PVDF po prostu nie przewodzi jonowo z powodu braku nośników ładunku. Podobnie określanie nadchloranu litu jako modyfikator aktywny może być mylące. Termin ten powinien być raczej zarezerwowany dla ceramiki przewodzącej jonowo. Idąc dalej, doktorantka w stosunku do tlenków krzemu, tytanu, glinu, itp. konsekwentnie używa własnego terminu „modyfikator inertny” choć w literaturze przedmiotu określa się je niemal wyłącznie jako wypełniacze ceramiczne (ang. *ceramic fillers*).

Te i podobne niezręczne sformułowania są raczej natury terminologicznej i nie dyskwalifikują bynajmniej pracy. Stanowią raczej świadectwo zmierzania się przed doktorantką z nowym obszarem

badań, co należy docenić, tym bardziej, że w innych partiach tekstu doktorantka prawidłowo opisuje te same zjawiska.

W rozdziale 4 doktorantka definiuje cel i zakres pracy, jednocześnie uzasadniając celowość podjęcia się rozwiązania wybranych przez siebie zagadnień. Wyraźnie wymienione są elementy nowości naukowej zawarte w pracy.

W części doświadczalnej opisano aparaturę używaną przez doktorantkę do badań, w tym przede wszystkim trzy rodzaje młynów i mieszalników, oraz podstawowe urządzenia do charakteryzacji fizykochemicznej i elektrochemicznej. Obszernie i szczegółowo opisano stosowane materiały (a konkretnie polifluorek winylidenu i jego kopolimer) oraz metodykę ich charakteryzacji.

Po części doświadczalnej następuje omówienie wyników badań, dyskusja, oraz wnioski.

Uwagi ogólne co do przyjętej koncepcji pracy

W pracy położono nacisk na stronę materiałową, a konkretnie na wpływ różnych metod mielenia/mieszania na strukturę kompozytów polimerowych. Jest to całkowicie zrozumiałe biorąc pod uwagę charakter jednostki naukowej, z której wywodzi się doktorantka. Aspekt elektrochemiczny badań stanowi cenną próbę zastosowania wyników swoich prac w bardzo intensywnie rozwijającym się obszarze magazynowania i konwersji energii. Doktorantka podjęła się ambitnego zadania otrzymania membran przewodzących na bazie PVdF poprzez rozproszenie w polimerze nośników ładunku, a konkretnie kationów litu. Jako nośniki ładunku wybrano z jednej strony azotek litu i amidek litu, a z drugiej nadchloran litu. Tu konieczna jest uwaga, że dwie pierwsze substancje nie będą dysocjować, wobec czego nawet po rozproszeniu w sieci polimeru mobilność jonowa będzie nadal występować tylko w granicach ich ziaren. Natomiast w przypadku LiClO_4 należy się spodziewać dysocjacji soli i równomiernego rozproszenia nośników ładunku w całej objętości polimeru. Oba podejścia są tak fundamentalnie odmienne w sensie mechanizmów przewodnictwa, że wskazane byłoby wyraźniejsze uwzględnienie tego faktu w planowaniu eksperymentów, oraz w dyskusji.

W obu przypadkach doktorantka podjęła się niezwykle trudnego zadania. Próba uzyskania znaczącego przewodnictwa folii polimerowej przez rozproszenie w niej ceramiki przewodzącej (Li_3N) napotka bowiem na problem nieciągłości fazy przewodzącej. Z kolei mielenie polimeru z nadchloranem litu miało jak rozumiem skutkować dysocjacją i rozpuszczeniem soli w polimerze na skutek dostarczenia znacznej ilości energii termicznej do układu. Takie podejście wydaje się być sensowne, ponieważ atomy fluoru mogą teoretycznie pełnić funkcję donora pary elektronowej. Jednak jest bardzo mało doniesień literaturowych sugerujących podobną możliwość. Z tym większym zainteresowaniem przychodzi prześledzić wyniki badań doktorantki.

Prace eksperymentalne od strony logicznej zorganizowane są w taki sposób, że doktorantka rozpoczyna od założonego z góry szerszego spektrum wariantów badawczych i w toku prac eliminuje te, które się nie sprawdziły (przykłady: amidek litu, homopolimer PVdF), ale też włącza w trakcie nowe warianty (nadchloran litu). Wskazuje to pewną dojrzałość naukową i zdolność do krytycznej oceny wyników naukowych, które przecież ze swej natury nie zawsze muszą (i najczęściej nie są) być pozytywne w sensie osiągnięcia założonych parametrów.

Szczegółowe uwagi merytoryczne do wyników badań

Ekspertyzy związane z obróbką mechaniczną polimeru stanowią mocną stroną pracy. Są one opisane w sposób rzetelny i szczegółowy, znamionujący bardzo dobre opanowanie warsztatu naukowego i inżynierskiego w tym zakresie. Przed przystąpieniem do właściwych badań doktorantka wykonała szereg prac przygotowawczych i optymalizacyjnych, oraz eksperymentów wstępnych. Na przykład dobrano wstępnie czasy prowadzenia procesów i prędkości obrotowe mieszalnika, poprawnie interpretując obserwowane zjawiska i wnosząc stosowne korekty.

W przypadku mieszalnika ścinającego i nadchloranu litu zaobserwowano wzrost temperatury komory, co wymusiło prowadzenie procesu mieszania bez tego związku i dodawanie go na etapie tworzenia folii. Nie jest jednak jasne w jaki konkretnie sposób dodawano nadchloran litu. Warto aby doktorantka odniosła się do tego, jak również do przyczyn niekontrolowanego wzrostu temperatury.

Wytworzone membrany kompozytowe były poddawane ocenie wizualnej. Szkoda, że doktorantka nie zdecydowała się na wykonanie dokumentacji fotograficznej wykonanych membran, co wzbogaciłoby pracę i pozwoliło czytelnikowi na samodzielne wyrobienie sobie opinii odnośnie jakości membran.

Interesującym, ale nie rozwiniętym w pracy aspektem badań jest zastosowanie krzemionki jako składnika kompozytów. W badaniach doktorantki stanowi ona jedynie niejako składnik pomocniczy, ułatwiający obróbkę mechaniczną polimeru. Tymczasem w obszarze elektrolitów polimerowych powstało tysiące prac naukowych tylko na temat wpływu krzemionki i innych wypełniaczy ceramicznych stricte na procesy transportu jonowego w elektrolitach polimerowych. Zrozumiałe jest, że zakres pracy jest z natury ograniczony. Powyższa uwaga jest jedynie zachętą to kontynuowania tego wątku w przyszłości.

Na każdym etapie przedstawionego toku badań wykonywane były pomiary przewodnictwa właściwego techniką spektroskopii impedancyjnej. Technika EIS pozwala jak wiadomo na unikalny wgląd w mechanizmy transportu jonowego, ale bywa jednocześnie techniką bardzo trudną w interpretacji, nawet dla bardzo doświadczonych badaczy. Kształt widm impedancyjnych zależy bowiem od wielu czynników, które są trudne do kontrolowania. W najmniej kłopotliwym przypadku ciekłych

elektrolitów i elektrod blokujących widma te mają postać w przybliżeniu prostej linii nachylonej nieznacznie względem osi rzeczywistej, a wyznaczenie rezystancji próbki sprowadza się do wyznaczenia jej punktu przecięcia z osią urojoną. Już w przypadku elektrolitów stałych dochodzą zjawiska związane z nierównością powierzchni kontaktu, a w przypadku rozproszonych ziaren ceramicznych zapewne również zjawiska pojemnościowe związane z powierzchnią ziaren. Widać to jak na dłoni w przedstawionej pracy, gdzie rzadko obserwujemy „eleganckie” wykresy Nyquista, a wydobycie z nich żądanego parametru musiało wymagać pewnej kreatywności i niekiedy było na granicy poważnych wątpliwości metodologicznych. Na szczęście wyznaczone wartości przewodnictw są jak najbardziej sensowne i powtarzalne, zatem można przyjąć, że opracowanie wykresów Nyquista za prawidłowe.

I na koniec, od czasów pionierskich prac Gozdzia i Tarascona w literaturze naukowej jak i w praktyce technologicznej istnieje potężny nurt badań nad żelowymi elektrolitami polimerowymi opartymi na PVdF-HFP, najczęściej z różnorodnymi wypełniaczami ceramicznymi. Różnią się one od stałych elektrolitów polimerowych tym, że tradycyjne ciekłe medium przewodzące uwięzione jest tu w porach matrycy polimerowej, której zdolności absorbowania elektrolitu ciekłego silnie zależą od struktury tej matrycy. Układy tego typu łatwo osiągają przewodnictwa powyżej 10^{-3} S/cm, praktycznie użyteczne z punktu widzenia zastosowań w chemicznych źródłach prądu. Mielenie PVdF-HFP z krzemionkami mogłoby się okazać bardzo owocną ścieżką badawczą, do której podjęcia doktorantkę zachęcam.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji praca jest wartościowym wkładem w badania nad wpływem wysokoenergetycznego mechanicznego mielenia na możliwość otrzymywania membran elektrolitowych przewodzących jonowo. Wykazano bezspornie, że metoda ta umożliwia uzyskanie kompozytów i kompleksów o znaczącym przewodnictwie. Opisano przekonująco przemiany strukturalne polimeru, mechanizmy i procesy mechaniczne warunkujące i ułatwiające uzyskanie przewodnictwa. Co istotne, doktorantce udało się osiągnąć w najbardziej korzystnej konfiguracji przewodnictwo bliskie 10^{-4} S/cm, co jest już wartością użyteczną z praktycznego punktu widzenia. Przedstawiona praca reprezentuje odpowiedni poziom naukowy i zawiera istotne elementy nowości naukowej. Wymienione wcześniej uwagi i wątpliwości nie wpływają na ogólnie jej pozytywną ocenę, wobec czego stwierdzam, że spełnia ona wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o Tytule i Stopniach Naukowych i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Sylwii Kozdry do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Dr hab. inż. Mariusz Walkowiak