

Dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel: (12) 6862419
marcin.molenda@uj.edu.pl



UNIwersYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr. inż. Przemysława Galka
pt. „*Mathematical analysis of processes and phenomena in*
***electrochemical energy storage and conversion systems*”**
„Analiza matematyczna procesów i zjawisk w elektrochemicznych
systemach do magazynowania i konwersji energii”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Przemysława Galka pod w/w tytułem została przygotowana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem Pana dr hab. Krzysztofa Fica, prof. PP.

Recenzowana dysertacja dotyczy badań i analizy matematycznej zjawisk oraz procesów zachodzących w elektrochemicznych systemach magazynowania i konwersji energii. Podjęta w rozprawie tematyka jest bezdyskusyjnie bardzo aktualna i doskonale wpisuje się w światowe trendy badawcze oraz w wyścig technologiczny w obszarze elektrochemicznych magazynów energii. Jak pokazują ostatnie raporty (m.in. Benchmark Mineral Intelligence), dotyczące prognoz rozwoju rynku tylko magazynów litowo-jonowych (LIB), zapotrzebowanie na takie magazyny energii w roku 2030 zbliży się do poziomu 8 TWh/rok, co jednak należy traktować jako wartość minimalną, bo jak dotąd wszystkie historyczne prognozy dotyczące tego rynku były bardzo niedoszacowane. Obecny poziom produkcji LIB

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



zaraportowany na koniec roku 2022 nie przekracza 0,45 TWh/rok, czyli prognozowany wzrost w czasie 8 lat będzie blisko 18-to krotny ! Ten bardzo dynamiczny wzrost rynku akumulatorów litowo-jonowych oraz sodowo-jonowych (NIB) jest związany z upowszechnianiem się pojazdów elektrycznych (EV) oraz zachodzącą, konieczną, globalną transformacją energetyczną w kierunku zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE). Magazyny energii oparte na akumulatorach LIB i SIB będą zatem pełnić kluczową rolę w systemach elektroenergetycznych z OZE, jednakże dla zapewnienia najwyższej efektywności energetycznej i jakości energii (*peak shaving*), wymagają systemów pracujących w układzie hybrydowym z zastosowaniem komplementarnej technologii krótkoterminowego magazynowania energii w systemach wysokiej mocy - (super)kondensatorach elektrochemicznych (EC), którym poświęcona jest przedmiotowa dysertacja.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana na podstawie cyklu 5 wieloautorskich publikacji i opracowanego programu komputerowego. Praca liczy łącznie 151 stron, podzielona jest na 4 zasadnicze części (*Przegląd literaturowy, Część doświadczalna, Osiągnięcia naukowe, Literatura*) i uzupełniona o oświadczenia współautorów prac. Treść tych oświadczeń wiarygodnie wskazuje na istotny udział Doktoranta w powstaniu publikacji, planowaniu badań i interpretacji wyników. Pan mgr inż. Przemysław Galek jest pierwszym autorem w trzech artykułach i w opracowanym oprogramowaniu, zaś zadeklarowany średni udział w przedmiotowych pracach wynosi 49%. Prace badawcze w recenzowanej pracy doktorskiej zostały sfinansowane w ramach projektu ERC Starting Grant (GA 759603), kierowanego przez Pana dr hab. Krzysztofa Fica, prof. PP.

Przegląd literaturowy to przygotowany w języku angielskim, blisko 50-cio stronicowy przewodnik wskazujący na motywację, cel i kontekst podjętych prac badawczych oraz wprowadzający czytelnika w zagadnienia i zjawiska związane z elektrochemicznym magazynowaniem i konwersją energii. W przeglądzie, krótko acz rzeczowo, omówione zostały najpopularniejsze systemy

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



elektrochemiczne wraz ze specyfiką ich działania i głównymi obszarami zastosowań. Szerszy opis, co zrozumiałe, poświęcony został kondensatorom elektrochemicznym, tj. przedmiotowi badań w pracy doktorskiej. Omówione zostały budowa i zasada działania, stosowane materiały elektrodowe i elektrolity oraz rozwiązania i procesy w produkcji EC. Na koniec krótko przedstawione zostały podstawowe techniki elektrochemiczne wykorzystywane w badaniach. Ta część ma charakter tutorialu i stanowi bardzo dobre wprowadzenie do zasadniczej części doktoratu *Części doświadczalnej*, tj. cyklu 5 publikacji i opracowanego programu komputerowego. Cytowane w przewodniku prace zestawione zostały w części *Literatura* zawierającej łącznie 211 pozycji.

Na *Część doświadczalną* składa się cykl 5 publikacji i opracowany program komputerowy. Trzy prace zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach indeksowanych w bazie JCR o sumarycznym współczynniku wpływu $IF=26,534$ (~8,8 na pracę), zaś pozostałe dwie, zgodnie z uzyskaną informacją, obecnie znajdują się na etapie korekty po recenzjach w bardzo renomowanych czasopismach branżowych. Każda z opublikowanych publikacji przeszła już proces wnikliwych recenzji i sam fakt przyjęcia do druku w renomowanym czasopiśmie jest dowodem na wysoką jakość przeprowadzonych badań i ich istotnym wpływie na dziedzinę. Rolą recenzenta nie jest zatem ponowna ocena tych poszczególnych prac, tylko ocena całego cyklu dzieł, który stanowi rozprawę doktorską. Każdą z prac Doktorant poprzedza krótkim podsumowaniem zawierającym motywację badawczą i uzyskane najważniejsze rezultaty, co bardzo dobrze wpływa na integralność dysertacji i dobrze koresponduje z *Przełędem literaturowym*.

Praca **A1**, wg. uzyskanych informacji, obecnie znajduje się na etapie korekt R2 po recenzji w renomowanym czasopiśmie *Chemical Engineering Journal* ($IF=16,744$). Dotyczy ona badań nad optymalizacją właściwości elektrod węglowych i procesu ich formowania z wykorzystaniem właściwości reologicznych gęstwy jako parametrów kontrolnych. W pracy zaproponowany został model

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



matematyczny wiążący parametry zmienne (kompozycja, lepkość) gęstwy elektrodowej z grubością warstwy elektrodowej, wpływającą na właściwości mechaniczne i elektrochemiczne. Ponadto w pracy przeanalizowano różne warianty technik homogenizacji gęstw oraz ekonomiczne aspekty procesu produkcji. Niewątpliwie praca jest bardzo nowatorska i o wysokim potencjale aplikacyjnym, zaś opracowane modele mogą być podstawą dla algorytmów uczenia maszynowego (ML). W pracy gęstwy przygotowywane były w reżimie wsadowym (*batch*) w homogenizatorach, w konsekwencji wyznaczanie parametrów reologicznych mogło być zaburzone zachodzącymi operacjami sedymentacji i aglomeracji, stąd pytanie czy opracowane modele mogą być zaadoptowane do reżimu ciągłego, np. w ekstruderze?

Praca **A2** opublikowana została w bardzo dobrym czasopiśmie *Electrochimica Acta* (IF=6,901) i dotyczy zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych nasyconych wodnych roztworów elektrolitów (koncepcja „*water-in-salt*”). Zgodnie z koncepcją, zwiększenie stężenia soli w elektrolicie powoduje zwiększenie potencjału pracy EC, zbliżonego do potencjału dla elektrolitów organicznych, co przekłada się na zwiększenie energii i mocy układu. Konsekwencją wzrostu stężenia soli w elektrolicie jest zwiększenie jego lepkości, napięcia powierzchniowego i w efekcie pogorszenie zwilżalności elektrod węglowych, co wskazuje na istotny wpływ mikrostruktury i tekstury materiału węglowego. W efekcie nie uzyskano znaczącego wzrostu energii układu, jednakże zaobserwowano istotną poprawę w zakresie ograniczenia stopnia samorozładowania EC oraz sprawności procesu (*charge imbalance*). W mojej opinii jest to szczególnie istotne osiągnięcie, gdyż ten parametr samorozładowania jest często używany wręcz dla dyskryminacji przydatności technologii EC w magazynowaniu energii. Jak wskazują uzyskane wyniki dla skrajnie stężonych elektrolitów podczas samorozładowania kondensatory utrzymywały napięcia o 10-20% wyższe w toku procesu względem potencjału dla standardowych stężeń elektrolitów. Ma to istotny aspekt aplikacyjny.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Praca **A3** została opublikowana w renomowanym czasopiśmie *Journal of Materials Chemistry A* (IF=12,732) i dotyczy wpływu lepkości elektrolitu na sprawność i efektywność kondensatora elektrochemicznego. Jak wykazano w pracy wzrost lepkości elektrolitu (modyfikacja makrocząsteczkową gumą Guar lub CMC) tylko w nieznacznym stopniu wpływa na ograniczenie mobilności jonów i tylko nieznacznie ogranicza okno potencjału EC. Praca wskazuje na kluczowy wpływ mikrostruktury i tekstury elektrod węglowych, w szczególności w przypadku mezoporowatych materiałów węglowych, dla których interakcja z elektrolitem o zwiększonej lepkości była złożona i decydowała o energii i mocy systemu EC. Istotnym osiągnięciem proponowanego rozwiązania jest ograniczenia procesu samorozładowania EC (efekt podobny jak dla stężonych elektrolitów – praca A2) oraz ograniczenie zachodzących reakcji pasożytniczych rozkładu wody przy wyższych potencjałach, a więc wpływających na sprawność systemu EC. Ciekawym rozwiązaniem mogłoby być jednoczesne zastosowanie wysoko stężonych elektrolitów wraz z modyfikatorami lepkości, czy w takim przypadku można oczekiwać efektu synergii, czy wręcz przeciwnie?

Praca **A4** opublikowana została w bardzo dobrym czasopiśmie *Electrochimica Acta* (IF=6,901) i dotyczy badań dynamiki jonów w nanoporowatych materiałach węglowych z wykorzystaniem techniki SPECS i dylatometrii elektrochemicznej (ECD). W pracy wskazano na kluczową rolę porowatości elektrod na sprawność transportu jonów, w szczególności w układach mikroporowatych o ograniczonej dostępności porów. Jak wykazano, kombinacja technik SPECS i ECD wraz z odpowiednią analizą numeryczną daje możliwość wskazania procesów limitujących (ograniczających) na granicy elektroda elektrolit. Stwarza to narzędzie do optymalizacji i zwiększenia efektywności systemu EC. Rezultaty te komplementarnie uzupełniają wyniki uzyskane w pracach A2 i A3, w których dla układów mezoporowatych kluczowe były właściwości reologiczne elektrolitu.

Praca **A5** dotyczy badań wpływu pH elektrolitu na efektywność pracy kondensatora elektrochemicznego. Jak wykazano, mechanizm

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



akumulacji energii na elektrodach silnie zależy od pH elektrolitu i wraz ze wzrostem pH wzrasta udział grup OH^- w tworzeniu warstwy EDL. Najlepszą stabilność pracy EC i najlepszą odwracalność zmian tekstury elektrod zaobserwowano dla elektrolitu o $\text{pH}=6$.

Opracowane oprogramowanie komputerowe *SPECSfit* należy uznać za element (narzędzie) wytworzonego warsztatu badawczego, podobnie jak konstruuje się aparaturę naukową aby przeprowadzić określone eksperymenty. Trudno jest ocenić program nie będąc jego użytkownikiem, niemniej jednak analizując zamieszczony w pracy doktorskiej opis jego funkcjonalności, aktywność tą oceniam bardzo wysoko.

Podsumowując uzyskane w cyklu publikacji osiągnięcie, będące podstawą recenzowanej rozprawy doktorskiej, pragnę wskazać na wielopoziomowe podejście zaprezentowane przez Doktoranta. Osiągnięcie łączy zarówno aspekty badań podstawowych wraz z wnikliwą analizą zachodzących zjawisk w skali nano/mikro jak i aspekty technologiczne procesu formowania w skali makro elektrod węglowych do kondensatorów elektrochemicznych. Całość dopełnia opracowanie narzędzia, tj. programu komputerowego, pozwalającego na efektywniejszą analizę uzyskanych wyników badawczych. Super!

Na uwagę zasługuje bardzo staranna redakcja i skład niniejszej dysertacji, ale rolą Recenzenta jest także wskazanie błędów, jak np. dwukrotne zamieszczenie Rys. 10 na stronach 75 i 76. Oczywiście jest, że powyższa uwaga w żaden sposób nie wpływa na moją bardzo wysoką ocenę przedmiotowej pracy.

Podsumowując, uważam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Przemysława Galka stanowi w pełni oryginalne osiągnięcie, przedstawia bardzo wysoki poziom merytoryczny i wnosi istotne elementy nowości naukowej, tym samym całkowicie spełnia warunki i wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1. Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie przedkładam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Poznańskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto mając na uwadze bardzo wysoki poziom merytoryczny pracy i jej wielowątkowość, wskazujący na biegłe posługiwanie się zarówno warsztatem elektrochemicznym i matematycznym oraz istotny charakter aplikacyjny badań w zakresie technologii efektywnego magazynowania energii, składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Przemysława Galka.

Uzasadniając powyższy wniosek w szczególności chciałbym zwrócić uwagę na wielowątkowość i aplikacyjny charakter badań mgr. inż. Przemysława Galka. Prezentowany bardzo wysoki poziom naukowy dysertacji ma także swoje odzwierciedlenie w ponadprzeciętnych parametrach naukowych Doktoranta. Na dzień złożenia dokumentów był współautorem 8 publikacji o łącznym współczynniku $IF=74,073$, jednego rozdziału w monografii oraz 2 patentów i 1 zgłoszenia patentowego. Wskazuje to na jego wszechstronność oraz, jak na etap kariery naukowej, wysoką dojrzałość naukową.

Wydział Chemii

dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ

Kraków, 27-02-2023 r.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl