



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Energetyki i Paliw

Dr hab. inż. Wojciech Zając, prof. AGH
Wydział Energetyki i Paliw
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. 12-617-47-51
e-mail: wojciech.zajac@agh.edu.pl

Kraków, 25 maja 2025 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Kasprzaka pt. „Stabilność i degradacja dwuwymiarowych materiałów anodowych na bazie modyfikowanego grafenu”

1) Podstawa opracowania

Recenzja została opracowana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej na podstawie art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

2) Tematyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr. Grzegorza Kasprzaka zatytułowana „Stabilność i degradacja dwuwymiarowych materiałów anodowych na bazie modyfikowanego grafenu” została napisana w Politechnice Częstochowskiej pod kierunkiem promotora dr. hab. inż. Artura Durajskiego oraz promotora pomocniczego dr. inż. Konrada Gruszki. Rozprawa jest oparta na wynikach modelowania komputerowego *ab initio* w oparciu o metody DFT i dynamiki molekularnej analogów grafenu, w których część atomów węgla została zastąpiona heteroatomami boru lub azotu. Podjęta tematyka dobrze wpisuje się w aktualny zakres badań w obszarze odwracalnych ogniw elektrochemicznych, w tym litowo-jonowych i ich analogów opartych na jonach Na^+ , czy Mg^{2+} . Ogniwa Li-ion zdobyły ogromną popularność, praktycznie wypierając inne rozwiązania z obszaru przenośnej elektroniki, elektronarzędzi i elektromobilności. W ostatnich latach olbrzymim impulsem do rozwoju akumulatorów elektrochemicznych jest zapotrzebowanie układy magazynowania energii związane z szybkim upowszechnieniem odnawialnych ale niestabilnych w czasie, źródeł energii. Sumaryczna pojemność ogniw Li-ion wyprodukowanych na świecie w roku 2024 przekroczyła 630 GWh, a według prognoz dwukrotny wzrost tej liczby jest oczekiwany już w roku 2026 (Degen, F., Winter, M., Bendig, D. et al. Energy consumption of current and future production of lithium-ion and post lithium-ion battery cells. *Nature Energy* 8 (2023) 1284–1295.

<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01355-z>). Jedną z obiecujących metod pozwalających zwiększyć gęstość energii ogniw Li-ion bez dużych zmian w tej technologii jest zastąpienie tradycyjnie wykorzystywanej anody na bazie grafitu (lub w ogniwach Na-ion węgla amorficznego typu *hard carbon*) przez nowe materiały, np. nanostrukturalny krzem, tlenki tytanu, czy właśnie materiały dwuwymiarowe, m.in. oparte na grafenie a atomami węgla częściowo zastąpionymi przez heteroatomy boru i azotu. Należy tutaj zaakcentować, że tak jak kiedyś opracowanie, tak teraz dalszy postęp w dziedzinie ogniw litowo-jonowych jest determinowany przez opracowanie nowych materiałów, co dowodzi, że wybór tematyki recenzowanej rozprawy jest trafny i aktualny.

3) Charakterystyka rozprawy

Zasadniczą część rozprawy doktorskiej mgr. Grzegorza Kasprzaka stanowi zbiór siedmiu powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w latach 2021 – 2024 w recenzowanych czasopismach naukowych. Oprócz zbioru publikacji Doktorant przedstawia streszczenie w języku angielskim i polskim oraz sześcirozdziałowy wstęp zawierający (i) wprowadzenie, (ii) przegląd metod magazynowania energii, (iii) przegląd defektów strukturalnych występujących w materiałach oraz typowe mechanizmy degradacji elektrod ogniw elektrochemicznych, metodykę, (iv) ogólną charakterystykę zastosowanych metod badawczych, (v) zbiór artykułów opublikowanych naukowych wraz z krótkim opisem zawartości, najważniejszych wyników i określeniem wkładu Doktoranta w każdym z nich oraz (vi) podsumowanie i najważniejsze wnioski. Dodatkowo Autor załącza oświadczenia współautorów publikacji potwierdzające istotny udział Doktoranta w powstaniu artykułów. Ostatnią częścią jest bibliografia. Całość pracy liczy 100 stron, 54 rysunki, 9 tabel oraz 101 odnośników do prac źródłowych, nie licząc cytowań w publikacjach.

W rozdziale 1. Autor przedstawia motywację do podjęcia tematyki rozprawy oraz prezentuje ogólnie zakres, hipotezę i cel pracy. Cel pracy został zdefiniowany jako „wyznaczenie właściwości oraz analiza porównawcza materiałów dwuwymiarowych typu grafenowego”, co dalej jest doprecyzowane: „W szczególności skupiłem się na modelowaniu stabilności strukturalnej i właściwości elektronicznych wybranych materiałów dwuwymiarowych w kontekście potencjalnych zastosowań jako anody do akumulatorów jonowych”. Hipotezą badawczą było stwierdzenie, że „Domieszkowanie substytucyjne warstw grafenowych borem poprawia, a azotem pogarsza własności elektryczne i strukturalne materiału anodowego w kontekście wykorzystania go w akumulatorach jonowych”. Dobór i sformułowanie celu i hipotezy uważam za właściwe, adekwatne do zakresu pracy i dobrze wpasowujące się w aktualne badania prowadzone w jednostkach naukowych na całym świecie.

W pierwszej części rozdziału 2. zawarto zwięzły opis metod magazynowania energii wraz z zestawieniem ich gęstości energii, sprawności i przewidywanej liczby cykli. Następnie opisane są budowa i zasada działania akumulatorów kwasowo-ołowiowych oraz niklowo-wodorkowych. Trzecia część tego rozdziału została poświęcona ogniwom litowo-jonowym. Po krótkim przypomnieniu historii tej technologii następuje przedstawienie budowy, zasady działania oraz najważniejszych zalet i wad. Spośród stosowanych materiałów, nieco bliżej opisany jest grafit, jako aktualnie najpowszechniejszy materiał anodowy, oraz wspomniane są tlenki kobaltu, niklu i manganu jako materiały katodowe. Biorąc pod uwagę tematykę i zakres rozprawy, wydaje się, że część dotycząca ogniw Li-ion jest zaprezentowana skrótowo, a źródła,

na które Autor powołuje się w tej części nie są adekwatne do standardów rozpraw doktorskich: nierecenzowane materiały pochodzące z raportu fundacji WWF, z czasopisma „Elektronika praktyczna. Międzynarodowy Magazyn Elektroników Konstruktorów”, czy ze strony internetowej www.teoriaelektryki.pl. Brakuje również chociażby krótkiego przeglądu osiągnięć w modelowaniu komputerowym materiałów dla ogniw Li-ion (por. np. Urban, A., Seo, D.H., Ceder, G. Computational understanding of Li-ion batteries. *npj Comput Mater* 2 (2016) 16002. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.2>), a w szczególności opisu aktualnego stanu wiedzy w zakresie materiałów grafenowych zawierających heteroatomy boru i azotu, co pozwoliłoby lepiej wykazać nowość i oryginalność wyników uzyskanych przez Autora. Ten brak jest częściowo łagodzony przez informacje podane w poszczególnych publikacjach składających się na rozdział V, jednak zbiorczy opis w formie dostosowanej do formuły rozpraw doktorskich byłby bardzo cenny.

Rozdział 3 dotyczy defektów strukturalnych materiałów, omawianych w kontekście dwuwymiarowych nanomateriałów węglowych, a także procesów degradacji elektrod ogniw litowo-jonowych. Przedstawione tutaj informacje są istotne, gdyż pomagają czytelnikowi lepiej zrozumieć, że nie tylko pojemność, potencjał redoks, przewodnictwo elektronowe i jonowe decydują o przydatności materiałów do konstrukcji ogniw elektrochemicznych, ale również procesy prowadzące do skrócenia czasu życia. Ten aspekt jest szczególnie ważny w projektowaniu akumulatorów dedykowanych dla elektrochemicznych magazynów energii, których oczekiwany czas użytkowania jest dłuższy niż w przypadku przenośnej elektroniki.

Rozdział 4 stanowi wprowadzenie do metod chemii kwantowej wykorzystywanych do modelowania materiałów dla ogniw Li-ion. Rozdział rozpoczyna się od zdefiniowania i krótkiego przypomnienia podstawowych rodzajów wiązań chemicznych. Ta wprowadzająca część zawiera pewne uproszczenia i, w porównaniu z dalszymi sekcjami, gdzie Autor posługuje się matematycznym formalizmem mechaniki kwantowej, wydaje się być powierzchowna i napisana językiem zbyt potocznym. Kolejne podrozdziały przybliżają czytelnikowi teorię orbitali molekularnych, teorię funkcjonału gęstości elektronowej (DFT) i metody dynamiki molekularnej *ab initio* (AIMD), a także prezentują w skrócie pakiet Quantum ESPRESSO, który został wykorzystany do przeprowadzenia symulacji w ramach tej rozprawy.

Rozdział 5 jest zbiorem siedmiu publikacji (A1 – A7) stanowiących podstawę niniejszej rozprawy.

Publikacja A1. G.T. Kasprzak, K.M. Gruszka and A.P. Durajski „Theoretical investigation of C₃N monolayer as anode material for Li/Na-Ion batteries” *Acta Physica Polonica A*, 139(5) (2021) 621-624. W pracy zostały zaprezentowane wyniki obliczeń energii oddziaływania atomów Li i Na z powierzchnią monowarstwy C₃N o strukturze odpowiadającej grafenowi z częścią atomów węgla zastąpionych heteroatomami azotu. Autorzy wykazali, że największą energię wiązania posiadają atomy litu i sodu zlokalizowane ponad centrum pierścieni węglowych C₆, podobnie jak to ma miejsce w strukturze interkalowanego grafitu LiC₆, zaś najmniejszą zlokalizowane bezpośrednio ponad i w pobliżu atomów azotu. Wskazuje to na większe powinowactwo litu i sodu do węgla niż do azotu. Wyznaczone wartości napięcia w obwodzie otwartym w zależności od pozycji zmieniają się od 0,31 V do 0,02 V dla litu (względem Li⁺/Li) i od 0,05 do 0,03 V sodu (względem Na⁺/Na). Zmiany struktury pasmowej podczas wprowadzania atomów metalu alkalicznego sugerują, że proces ten powoduje przejście od stanu półprzewodnikowego do metalicznego, co powinno przełożyć się na mniejszą polaryzację elektrodową ogniwa. Udział Doktoranta polegał na wykonaniu symulacji

komputerowych, udziale w analizie i dyskusji wyników, udziale w przygotowaniu manuskryptu i odpowiedzi dla recenzentów.

Publikacja A2. G.T. Kasprzak "DFT Investigation of The Swelling Effect in Intercalated C_3N " *Acta Physica Polonica A*, 142 (1) (2022) 172-175. W tej pracy Doktorant analizuje wpływ wprowadzenia atomów litu lub sodu pomiędzy dwie warstwy C_3N na odległość między tymi warstwami. Jako punkt wyjścia przyjęto układ dwóch warstw bez atomów metalu alkalicznego. Taki stan okazał się stabilny z bardzo wysoką energią wiązania $-0,94 \text{ Ry}$ ($-10,6 \text{ eV}$) i odległością międzywarstwą równą $3,34 \text{ \AA}$, bliską wartości obserwowanej eksperymentalnie dla grafitu. W kolejnym kroku Autor wprowadzał do modelu atomy litu lub sodu w liczbie odpowiadającej połowie liczby atomów jednej warstwy. Rozważano dwa położenia Li/Na względem sześciokątnych pierścieni w warstwach i obserwowano zmiany geometrii zachodzące w modelowanym układzie. Obecność dodatkowych atomów metalu alkalicznego (zarówno Li, jak i Na) spowodowała deformację warstwy, przy czym dla litu zaobserwowano 44% wzrost odległości międzywarstwowej, a dla sodu wzrost wynoszący 144%. W publikacji nie podano wartości energii układu po wprowadzeniu atomów metalu alkalicznego, nie zostało również uzasadnione, dlaczego do obliczeń przyjęto stosunkowo dużą liczbę wprowadzonych atomów metalu alkalicznego. Doktorant był jedynym autorem tej pracy.

Publikacja A3. G.T. Kasprzak, A.P. Durajski "Two-dimensional B_2C as a potential anode material for Mg-ion batteries with extremely high theoretical capacity" *Scientific Reports* 12 (2022) 11460 1-9. Autorzy w artykule opisują możliwość zastosowania monowarstwy B_2C jako anody dla ogniw magnezowo-jonowych. Korzystając z modelowania DFT i AMID zlokalizowano najbardziej stabilne miejsca przyłączenia atomów Mg, określono energię ich wiązania i spodziewane napięcie OCV w funkcji liczby przyłączonych atomów, pokazano, jak przyłączane atomy magnezu wpływają na geometrię warstwy. Określono również ścieżki dyfuzji atomów magnezu i odpowiadające im bariery energetyczne, a także modelowano strukturę pasmową materiałów dla różnych zawartości magnezu wykazując, że materiał w zachowuje swój metaliczny charakter. Obliczenia energii układu sugerują stabilność nawet po przyłączeniu atomów Mg do stechiometrii Mg_2B_2C , co odpowiada całkowitemu zapełnieniu dostępnych pozycji nad sześciokątnymi pierścieniami B_2C_4 po obu stronach warstwy i przekłada się na wysoką pojemność elektrochemiczną przekraczającą 3187 mAh/g . Wyznaczone bariery energetyczne dyfuzji magnezu wzdłuż 1-wymiarowych ścieżek są niskie, ok. $0,3 \text{ eV}$ i zbliżone do energii aktywacji dyfuzji litu w grafenie. Rolą Doktoranta w tej pracy było przeprowadzenie obliczeń numerycznych oraz udział w analizie teoretycznej, dyskusji wyników i przygotowaniu manuskryptu.

Publikacja A4. G.T. Kasprzak "Comparing C_3N and C_3B anode materials with graphene using DFT calculations" *Acta Physica Polonica A* No. 5 Vol. 144 (2023) 402-405. Praca dotyczy modelowania DFT wpływu wprowadzenia atomów litu lub sodu pomiędzy dwie warstwy C_3B i C_3N na stabilność układu, odległość międzywarstwową i strukturę pasmową. Korzystając z metod dynamiki molekularnej określono dla temperatury pokojowej zmiany energii kinetycznej interkalowanych układów w czasie. Analizie poddano modele złożone z 64 atomów tworzących dwie równoległe warstwy, pomiędzy które wprowadzano 4 atomy metalu alkalicznego. Był to znacznie mniejszy stopień interkalacji niż w przypadku pracy A2. Wykazano, że zarówno C_3N , jak i C_3B przed interkalacją wykazują charakter półprzewodnikowy; wyniki modelowania struktury pasmowej interkalowanych analogów nie zostały opisane. Potwierdzono eksperymentalnie znany fakt, że interkalacja litu pomiędzy

warstwy grafenowe zwiększa odległości międzywarstwowe. Podobne przewidywania uzyskano dla interkalacji C_3B sodem, natomiast co ciekawe w przypadku C_3B interkalacja litu prowadzi do zmniejszenia odległości międzywarstwowej, podobnie jak to ma miejsce w przypadku interkalacji do warstwowych tlenków metali przejściowych. W pracy autor nie podaje wyjaśnienia przyczyny tych różnic. Obliczona energia wiązania litu wyniosła aż -2,65 eV, a sodu -0,73 eV, co sugeruje wysoki potencjał redoks względem Li^+/Li około 2,65 V i nieco niższy (0,73) V względem Na^+/Na . W przypadku C_3N proces relaksacji struktury prowadził do degradacji, co wskazuje na brak stabilności C_3N po interkalacji. Doktorant był jedynym autorem tej pracy.

Publikacja A5. A.P. Durajski, G.T. Kasprzak "Swelling effect of 2D BC_7 anode material in Li-, Na- and Mg-ion energy storage systems" *Physica B* 660 (2023) 414902, 1-7. W tej pracy autorzy omawiają potencjalne zastosowanie anod BC_7 w ogniwach działających w oparciu o interkalację Li, Na lub Mg. Na początku pracy wyznaczono najstabilniejsze pozycje lokowania interkalowanych jonów i zmiany odległości międzypłaszczyznowych po interkalacji 4 atomów Li/Na/Mg względem dwóch równoległych warstw o składzie BC_7 , złożonych z 16 atomów każda. Wykazano, że energia wiązania obcych atomów pomiędzy warstwami BC_7 maleje w kolejności $Li > Na > Mg$. Dla interkalacji litem pojemność teoretyczna wynosi 424 mAh/g, co jest wartością wyższą niż w przypadku komercyjnie wykorzystywanego grafitu. Znaczna energia wiązania litu przekłada się na stosunkowo wysoki potencjał interkalacji (od 3,13 do 0,27 V względem Li^+/Li). Obliczone bariery energetyczne dla dyfuzji litu wynoszą 0,67 eV, co jest wartością niższą niż dla niektórych materiałów anodowych (np. SiC), ale jednak wyższą niż dla grafenu (0,31 eV) (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02513>). Dobrą stabilność termiczną modelowanego materiału wykazano analizując metodą AMID zmiany energii kinetycznej atomów układu w funkcji czasu dla warunków odpowiadających temperaturze pokojowej. Udział Doktoranta w tej pracy polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, udziale w analizie i dyskusji wyników, a także opracowaniu części wykresów i przygotowaniu części manuskryptu oraz udziale w przygotowaniu odpowiedzi dla recenzentów.

Publikacja A6. G.T. Kasprzak, R. Szczesniak, A.P. Durajski "Computational insight into bilayer NC_7 anode material for Li/Na/Mg-ion batteries" *Computational Materials Science* 225 (2023) 112194 1-7. Publikacja dotyczy modelowania komputerowego możliwości zastosowania grafenu podstawianego azotem jako anod w ogniwie Li-ion, Na-ion bądź Mg-ion. Po zweryfikowaniu, że dwuwarstwowa struktura NC_7 złożona z 64 atomów jest stabilna i wykazuje przewidywaną geometrię grafenu z długościami wiązań bliskimi tym w grafenie, wyznaczono energię przyłączenia atomów Li, Na i Mg. Ponieważ energia interkalacji przyjmuje wartości <0 jedynie dla atomów litu, odrzucono możliwość zastosowania tego materiału w ogniwach Na-ion i Mg-ion. Najniższą energię tworzenia, blisko -2 eV, miał $Li_{10}(N_4C_{28})_2$, co przekłada się na stosunkowo wysoki potencjał, jak na materiał anodowy, sięgający 2 V względem Li^+/Li , który obniża się do 1,5 V dopiero przy składzie $Li_{16}(N_4C_{28})_2$. Tak duże zawartości litu przekładają się na wysokie pojemności grawimetryczne przekraczające 680 mAh/g. W przypadku NC_7 wyznaczone bariery energetyczne dla dyfuzji litu są niższe niż w przypadku BC_7 i wynoszą 0,49 eV dla najkorzystniejszej ścieżki, co jest wciąż wartością wyższą niż dla grafenu. Obliczenia sugerują wzrost odległości międzypłaszczyznowej o około 20% po wprowadzeniu litu, co jest wartością wyraźnie przewyższającą obserwowaną dla grafitu (ok. 10%, *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4, 5387).

Czasowa ewolucja układu symulowana metodami AMID dla temperatury 300 K sugeruje dobrą stabilność. Wkład Doktoranta do tej pracy obejmował przeprowadzenie obliczeń numerycznych oraz udział w analizie wyników, opracowanie części rysunków i manuskryptu.

Publikacja A7. G.T. Kasprzak, M.W. Jarosik, A.P. Durajski "Investigation of N_3C_5 and B_3C_5 bilayers as anode materials for Li-ion batteries by first-principles calculations" "Scientific Reports 14 (2024) 11180 2-10. Podobnie jak we wcześniejszych publikacjach, tak i w tej, na podstawie modelowania DFT określono stabilność układów dwuwarstwowych, aby następnie określić wpływ wprowadzenia jonów Li na geometrię i energię układu. Po optymalizacji geometrycznej zaobserwowano odchylenia od płaskiego układu typu grafenu przy zachowaniu długości wiązań C-C, C-B i C-N bliskich typowym wartościom, przy jednoczesnej stosunkowo dużej energii stabilizacji układu. Wprowadzenie atomów litu dodatkowo obniża energię układu, przy czym najniższe wartości energii uzyskano dla $Li_4(B_3C_5)_2$ oraz $Li_3(N_3C_5)_2$, odpowiednio -4,43 eV i -2,46 eV na atom Li, przy ekspansji 43% i 69%. Co ciekawe $(B_3C_5)_2$ po interkalacji litu uzyskuje płaską konfigurację atomów. Zbadano również zdolność do transportu elektronów i jonów. Dla dwuwarstwowego układu $(B_3C_5)_2$ stwierdzono, że zarówno przed, jak i po interkalacji litem materiał posiada poziom Fermiego wewnątrz pasma struktury elektronowej, co wskazuje na właściwości metaliczne i wysokie przewodnictwo elektronowe. Chociaż obliczona bariera energetyczna przeskoków atomów litu w pobliżu atomów węgla jest stosunkowo niska i wynosi 0,27 eV, to jednak obecność atomów boru w pobliżu ścieżki migrującego atomu podnosi barierę powyżej 1 eV, co sugeruje małą ruchliwość litu biorąc pod uwagę, że dalekozasięgowa dyfuzja wymaga przejść zarówno w pobliżu atomów węgla jak i boru. Zawartość litu w $(B_3C_5)_2$ przekłada się na wysoką pojemność grawimetryczną sięgającą 580 mAh/g, ale wysoka energia wiązania wiąże się z wysokim potencjałem względem Li^+/Li wynoszącym aż 2,46 V. Wkład doktoranta do tej pracy polegał na przeprowadzeniu obliczeń numerycznych, udziale w analizie teoretycznej oraz udziale w przygotowaniu wykresów i tekstu manuskryptu.

4) Ocena merytoryczna

Oceniam, że najważniejszymi spośród przedstawionych wyników w pracy doktorskiej mgr. Grzegorza Kasprzaka są:

- Systematyczne zbadanie i porównanie metodami symulacji komputerowych DFT i AIMD wpływu wprowadzenia atomów azotu i boru do warstw o strukturze typu grafenu w szerokim zakresie proporcji od B_2C do BC_7 oraz od N_3C_5 do NC_7 . W szczególności symulacje dotyczyły nowych materiałów B_3C_5 i N_3C_5 , które zostały po raz pierwszy zaproponowane jako materiały anodowe dla ogniw Li-ion.
- Określenie geometrii, energii tworzenia, elektronowej struktury pasmową i dyspersji fononów, a także zdolność wiązania i mobilność litu, sodu i magnezu.
- Określenie potencjałów i pojemności interkalacji jonów alkalicznych dla badanych materiałów.

Oceniam, że cykl prac stanowi cenny wkład w rozwój materiałów dla ogniw Li-ion, Na-ion i Mg-ion, a uzyskane wyniki mogą stanowić punkt wyjściowy do prowadzenia dalszych badań na tym polu w kierunku opracowania materiałów anodowych dla ogniw elektrochemicznych o poprawionych właściwościach użytkowych.

Uzyskane wyniki zostały opublikowane jako cykl 7 artykułów w recenzowanych międzynarodowych czasopismach naukowych (Scientific Reports, Computational Materials Science, Physica B, Acta Physica Polonica A) o sumarycznym współczynniku wpływu (IF) ponad 12 i do dnia dzisiejszego zostały zacytowane ponad 40 razy (dane wg Web of Science). Indeks Hirscha doktoranta wynosi 4. W dwóch przypadkach Doktorant był samodzielnym autorem artykułu, a w pięciu pozostałych pierwszym spośród współautorów, co wskazuje na jego znaczący wkład w powstanie cyklu.

Po szczegółowej lekturze mogę stwierdzić, że dysertacja stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, dowodzi wiedzy teoretycznej doktoranta oraz wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

5) Komentarze i pytania

W trakcie lektury pracy zauważyłem kilka niejasności bądź otwartych kwestii, które chciałbym tutaj poruszyć z prośbą o ustosunkowanie się w trakcie publicznej obrony:

1. W publikacjach składających się na rozprawę doktorską nie ma informacji, czy doktorant przeprowadził analizę stanów ładunkowych interkalowanych atomów. Jaki jest prawdopodobny stopień utlenienia atomów Li, Na i Mg w modelowanych układach i jaki jest wpływ składu chemicznego warstwy na ten stopień utlenienia? Czy następuje przeniesienie ładunku z interkalowanych atomów na płaszczyznę węglową i atomy Li, Na, Mg występują w formie jonowej, czy raczej elektrony walencyjne pozostają przy atomach zapewniając im ładunek elektryczny bliski zeru?
2. Odnosząc się do hipotezy pracy, czy możliwe jest zaproponowanie modelu wyjaśniającego różnice w energii oddziaływań interkalowanych atomów z materiałami zawierającymi bor i azot? Dla par BC_3 i NC_3 oraz C_3C_5 i N_3C_5 obecność boru powoduje znacznie silniejsze wiązanie litu, podczas gdy dla BC_7 i NC_7 trend jest odwrotny.
3. Czy w obliczeniach DFT analizowano rozkład gęstości elektronowej wokół atomów boru i azotu? Czy zaobserwowano zmiany rozkładu ładunku elektrycznego wokół wprowadzonych heteroatomów?
4. Odnosząc się do hipotezy pracy, czy możliwe jest wyjaśnienie różnic w barierach energetycznych dyfuzji interkalowanych atomów pomiędzy czystym grafenem a grafenem domieszkowanym borem i azotem? Uzyskane w modelowaniu wartości energii aktywacji dyfuzji są znacznie większe niż dla grafenu (0,31 eV), co sugeruje niekorzystny wpływ na ruchliwość interkalowanych atomów i ogranicza szybkość reakcji elektrodowej.
5. W pracy autor odnosił się do wyznaczonych wartości pojemności interkalacji względem masy materiału. Prosiłbym o komentarz, czy na podstawie uzyskanych wyników możliwe jest oszacowanie chociaż przybliżonych wartości pojemności względem objętości elektrody? Jak te wartości przedstawiałyby się w stosunku do pojemności grafitu wynoszącej około 810 mAh/cm³?
6. Jaka była konwencja kolejności podawania pierwiastków we wzorach chemicznych modelowanych struktur: C_3N i C_3B , ale B_2C , BC_7 , NC_7 ?

Postawione powyżej pytania nie umniejszają wagi uzyskanej wiedzy i nie podważają merytorycznej wartości rozprawy, a raczej mają na celu zaproszenie do dyskusji naukowej.

6) Wniosek końcowy

Na podstawie powyższego mogę z stwierdzić, że przedstawiana do recenzji rozprawa doktorska mgr. Grzegorza Kasprzaka spełnia wymogi stawiane w myśl ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 roku. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Autora, wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej oraz stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego w zakresie modelowania serii materiałów warstwowych na bazie węgla podstawianego borem i azotem.

Biorąc to wszystko pod uwagę wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Częstochowskiej o dopuszczenie pracy do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Podpis recenzenta

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Wojciech Zyg', is written over a horizontal dotted line.