

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Moniki Bakierskiej

pt. *„Modyfikowane układy spinelowe jako materiały katodowe oraz karbożelowe materiały anodowe do magazynowania energii w tanich i ekologicznych akumulatorach litowych (Li-ion)”*

Rozprawa doktorska mgr Moniki Bakierskiej pod ww. tytułem została przygotowana w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem promotora dr. hab. Marcina Molendy.

Doktorantka zdecydowała się na przedstawienie swojej rozprawy w postaci jednotematycznego cyklu 10 współautorskich prac (8 artykułów naukowych i 2 zgłoszeń patentowych) wraz z przewodnikiem i szczegółowymi oświadczeniami wszystkich współautorów. Taka forma rozprawy, choć mniej powszechna niż monografia, jest w pełni zgodna z obowiązującą Ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym: Art. 13.2 *„...Rozprawa doktorska może mieć formę maszynopisu książki, książki wydanej lub spójnego tematycznie zbioru rozdziałów w książkach wydanych, spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopiśmie naukowych”*.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna i mieści się w głównym nurcie badań zjawisk i materiałów mogących przyczynić się do poprawy wydajności, stabilności, bezpieczeństwa użytkowania, ekologiczności oraz obniżenia kosztów produkcji odwracalnych baterii litowych (Li-ion). Jak powszechnie wiadomo, baterie Li-ion są podstawowym źródłem zasilania urządzeń elektroniki osobistej (laptopy, telefony komórkowe, tablety itp.), Moduły baterii Li-ion są także używane do zasilania produkowanych już seryjnie pojazdów elektrycznych (np. samochody TESLA). Niedawno zakończony pionierski lot dookoła świata samolotu Solar Impulse 2 o napędzie elektrycznym, gdzie zastosowano system ogniw fotowoltaicznych sprzężonych z modułami baterii Li-ion, świadczy o wielkich perspektywach zastosowań tych baterii także w lotnictwie. Masowa skala zastosowań baterii Li-ion sprawia, że optymalizacja lub poprawa jakiegokolwiek z ich elementów: anody, katody czy elektrolitu może mieć istotny wpływ na światowy rynek źródeł energii małej i średniej wielkości.

Część merytoryczna przewodnika (Rozdz.1) zaczyna się od dobrze argumentowanego uzasadnienia wyboru tematyki.

W Rozdziale 2 sformułowano cel naukowy: *„...opracowanie materiałów oraz procesów ich wytwarzania do konstrukcji taniego i bezpiecznego akumulatora litowo-jonowego (Li-ion) o podwyższonych parametrach użytkowych w oparciu o wydajne i ekologiczne surowce...”*. Ten cel ogólny obejmował dwa cele szczegółowe: i) *„Opracowanie efektywnego oraz konkurencyjnego pod względem ekonomicznym i ekologicznym materiału katodowego, stanowiącego alternatywę dla obecnie stosowanych drogich i toksycznych tlenków warstwowych bazujących na kobaltie”* oraz ii) *„Opracowanie materiału anodowego, w którym syntetyczne materiały będące źródłem węgla zastąpiono tańszymi, bardziej*

przyjaznymi środowisku i odnawialnymi surowcami, a także ulepszenie dotychczas stosowanej procedury otrzymywania węglowych materiałów anodowych". Po przestudiowaniu rozprawy mogę stwierdzić, że wszystkie powyższe cele zostały w pełni zrealizowane.

Także w Rozdziale 2 Doktorantka określiła, w kilkunastu punktach, zakres badań prowadzących do realizacji szczegółowych celów rozprawy.

W Rozdziale 3 (str. 9-37) zawarto syntetyczny przegląd literaturowy dotyczący zagadnień związanych z badaniami własnymi. Zakres przedmiotowy tej części, jej organizacja, dobór odnośników sprawiają, że jest ona przejrzysta, aktualna i dobrze udokumentowana. Z pełnym przekonaniem mogę powiedzieć, że jest ona w pełni równoważna dobrej części literaturowej tradycyjnej monografii. Wskazuje również na głęboką znajomość i zrozumienie przez Doktorantkę tematyki podjętej w rozprawie.

Rozdział 4 to przegląd wniosków wynikających z aktualnego stanu wiedzy dla przyszłości baterii Li-ion oraz omówienie panujących trendów badawczych. Przegląd literaturowy jest zakończony Bibliografią (Rozdział 5), obejmującą 140 pozycji.

W Rozdziale 6 omówiono to, co wiąże się z pracą własną mgr M. Bakierskiej. Rozpoczynają go formalne informacje o 10 pracach wchodzących w skład rozprawy. Następnie przedstawiono przedmiot, zakres i metodykę badań, które obejmowały część technologiczną, charakteryzującą materiałów oraz badania gotowych ogniw. Wszystkie badania przeprowadzono dwutorowo, osobno dla materiałów katodowych i anodowych.

W części dotyczącej materiałów katodowych (prace [1–7]) Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczących wytwarzania zmodyfikowanych materiałów opartych na skądinąd dobrze znanym i stosunkowo tanim związku LiMn_2O_4 o strukturze spinelu. Motywem do wprowadzenia modyfikacji był dobrze znany fakt, że struktura stechiometrycznego LiMn_2O_4 jest niestabilna oraz że dodatkowo związek ten może tracić mangan (Mn^{2+}) w kontakcie z typowym ciekłym elektrolitem, przez co ogniwa z katodą opartą na LiMn_2O_4 szybko i nieodwracalnie tracą swoje potencjalnie dobre właściwości elektrochemiczne. Aby tę strukturalną niestabilność zredukować Doktorantka zdecydowała się na zmodyfikowanie tego związku poprzez wprowadzenie do jego składu pewnej niewielkiej ilości podstawników, w tym siarki oraz niklu. O ile sama koncepcja wprowadzania podstawników w celu poprawy właściwości fizykochemicznych wybranych materiałów katodowych (np. oliwinu LiFePO_4) nie jest nowa, to wybór siarki jako podstawnika oraz sposobu jego wprowadzenia do materiału macierzystego jest oryginalnym osiągnięciem mgr M. Bakierskiej. Aby osiągnąć ważny cel tej modyfikacji: możliwie jednorodny rozkład przestrzenny podstawnika (siarki: zgodnie ze wzorem $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$, gdzie $0 \leq y \leq 0,05$) w strukturze spinelu LiMn_2O_4 , do syntezy materiału zastosowano jeden z wariantów metody zol-żel. Wybór ten uważam za bardzo racjonalny, gdyż proces zol-żel ze swojej natury umożliwia bardzo równomierny rozkład przestrzenny wszystkich składników, w tym podstawników. Ponadto proces syntezy zol-żel może być stosunkowo efektywnie kontrolowany np. przez sterowanie wartością pH, co pozwala na otrzymanie materiału o charakterze nanostrukturalnym i nanoporowatym.

W pracy [1] przedstawiono wyniki badań dotyczących optymalizacji zawartości siarki w syntetyzowanych materiałach katodowych na ich właściwości strukturę, właściwości elektryczne i elektrochemiczne. Za ważne osiągnięcie tej pracy uważam wykazanie, że wprowadzenie niewielkiej zawartości siarki, jako podstawnika tlenu zgodnie ze wzorem $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ (gdzie $0 \leq y \leq 0,05$) stabilizuje strukturę spinelu oraz powoduje poprawę parametrów elektrochemicznych.

W pracy [2], w której skoncentrowano się na wpływie obecności siarki jako celowo wprowadzonego podstawnika do materiału $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ na właściwości elektryczne i elektrochemiczne oraz na skład fazowy, przejścia termiczne a także na stan rozwinięcia powierzchni wewnętrznej i wielkość porów. Ważnym osiągnięciem tej pracy było wykazanie, że wprowadzenie siarki prowadzi do znacznego zmniejszenia efektu histerezy widocznego w temperaturowych zależnościach przewodności stechiometrycznego LiMn_2O_4 (Rys. 4 w pracy [2]). Na podkreślenie zasługuje także doświadczalne potwierdzenie, że obecność siarki w materiale katodowym wyraźnie poprawia właściwości elektrochemiczne testowych ogniw.

W pracy [3] zajęto się analizą właściwości elektrycznych i elektrochemicznych ogniw z katodą opartą na materiale, w którym zawartość siarki była bardzo mała ($y=0,01$ we wzorze $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$). Na podstawie analizy wyników przeprowadzonych badań cykli galwanostatycznego ładowania i rozładowania ogniw z materiałem katodowym o ww. składzie chemicznym wyznaczono m.in. współczynniki dyfuzji jonów litu, których wartości rzędu 10^{-12} – 10^{-10} cm^2s^{-1} w temperaturze pokojowej, nieco zależne od stanu naładowania, są spójne z wartościami podawanymi przez innych autorów. Bardziej szczegółowo zbadano parametry elektryczne uzyskanych materiałów, a właściwie całych ogniw, korzystając z metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Do analizy eksperymentalnych widm impedancyjnych zastosowano rozbudowany obwód zastępczy złożony z elementów R i CPE (Rys. 6), który pozwolił na uzyskanie bardzo dobrego dopasowania. Poszczególne elementy R, CPE w obwodzie zastępczym przypisano do procesów fizykochemicznych.

W pracy [4] zbadano stabilność termiczną i właściwości elektrochemiczne materiału $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ ($y=0,01$) w ogniwach elektrochemicznych wykorzystujących cztery różne elektrolity ciekłe. Za główne osiągnięcie tej pracy uznałbym, ważne dla celów praktycznych, wykazanie, że najlepszą stabilność termiczną oraz najwyższą gęstość energii wykazują ogniwa z elektrolitem $\text{LiPF}_6\text{:EC/DEC}$.

W pracy [5] przedstawiono wyniki badań materiału bazowego (LiMn_2O_4) zmodyfikowanego przez wprowadzenie niewielkiej ilości dwóch podstawników: siarki i niklu. Tak w przypadku innych materiałów przedstawionych w rozprawie także i te były otrzymane w procesie zol-żel. Nadrzędnym celem tego wycinka badań było poprawienie właściwości elektrochemicznych materiału, głównie przez poprawę jego stabilności strukturalnej podczas procesów interkalacji/deinterkalacji. Cel ten został osiągnięty. Za główne osiągnięcia tej części badań można uznać znaczną redukcję niekorzystnego przejścia fazowego w pobliżu temperatury pokojowej, co zmniejszyło także również niekorzystny efekt histerezy przewodności elektrycznej w tym samym zakresie temperatury. Ponadto wykazano, że wprowadzony nikiel wbudowuje w strukturze spinelu w miejsce manganu. Dużą wartością tej

pracy jest bogactwo użytych w niej metod badawczych, w tym: XRD, DSC, spektroskopia impedancyjna, transmisyjna mikroskopii elektronowa wraz mikroanalizą pierwiastkową EDX, metoda absorpcji BET oraz metody elektrochemiczne takie jak: galwanostatyczne ładowanie/rozładowanie czy woltamperometria cykliczna (CV). Przeprowadzone badania wykazały, że wprowadzenie niewielkich koncentracji siarki i niklu powoduje istotną poprawę parametrów użytkowych materiału katodowego: wzrost pojemności, poprawę odwracalności procesów interkalacji/deinterkalacji litu.

W pracy [6] zajęto się zagadnieniem ważnym z punktu widzenia zastosowań: stabilnością materiału katodowego, zmodyfikowanego przez wprowadzenie podstawników Ni i S, w kontakcie z typowym ciekłym elektrolitem LiPF_6 w EC-DEC. Badania przeprowadzone przy użyciu wielu metod: XRD, SEM, XPS, spektroskopia impedancyjna oraz metody elektrochemiczne wykazały, że badany materiał nie ulega degradacji w kontakcie z elektrolitem.

Praca [7] to zgłoszenie patentowe dotyczące opracowania metody syntezy nowego materiału katodowego.

Po przestudiowaniu wyników badań przedstawionych w pracach [1-6] mam kilka szczegółowych pytań:

- 1) w pracy [2] (str.91 rozprawy) stwierdzono, że obserwowany spadek przewodności elektrycznej w trakcie deinterkalacji jest spowodowany przez wzrost stosunku koncentracji $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Czy wskutek tego odległości między centrami hoppingu polaronowego Mn^{3+} - Mn^{4+} ulegają zwiększeniu, czy zmniejszeniu oraz jaki jest wypadkowy stan utlenienia manganu w stechiometrycznym LiMn_2O_4 ,
- 2) Czy przeprowadzono jakieś badania (FTIR, Raman?) potwierdzające, że atomy siarki wprowadzone do materiału wbudowują się w miejsce tlenu?
- 3) W pracy [5] (str. 110 rozprawy) wykazano, że wprowadzenie niklu do materiału powoduje wyraźny spadek jego przewodności elektrycznej. W związku z tym, że atomy niklu wbudowują się w położenia manganu, mam pytanie, jak ten fakt wpływa na stosunek koncentracji $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, a przez to na warunki zachodzenia hoppingu polaronowego.
- 4) Jak prowadzono pomiary impedancyjne: czy w trakcie galwanostatycznego ładowania/rozładowywania, czy na czas przeprowadzenia tych pomiarów zatrzymywano ww. procesy i badano stan ogniwa w warunkach równowagi?

Prace [8–10] dotyczą drugiego wątku rozprawy: materiałów anodowych.

Głównym celem tej części rozprawy było wytworzenie i zbadanie istotnych właściwości materiałów anodowych do baterii Li-ion w postaci aerożeli węglowych otrzymanych z prekursorów organicznych, a konkretnie ze skrobi różnego pochodzenia. Istotnymi zaletami takich materiałów są: dobrze rozwinięta powierzchnia wewnętrzna, wysoka przewodność elektryczna oraz zdolność do odwracalnej interkalacji litu. Możliwość wytwarzania materiałów elektrodowych z powszechnie dostępnych i tanich surowców organicznych

wpisuje się w ogólnoświatowe trendy promujące proekologiczne technologie przetwarzania i magazynowania energii.

W artykule [8] skoncentrowano się na wytworzeniu aerożeli węglowych ze skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i ryżowej, i na dokonaniu wielostronnej charakteryzacji właściwości fizycznych, w tym elektrycznych, otrzymanych materiałów. Wykazano m.in., że są one zasadniczo amorficzne, mają rozwiniętą powierzchnię wewnętrzną ($200-400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), pory o rozmiarach rzędu kilku nanometrów, wysoką przewodność elektryczną (rzędu $10^{-4}-10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej) i niską energię aktywacji ($<0,1 \text{ eV}$). W artykule [9] bardziej szczegółowo zbadano sam proces wytwarzania aerożeli węglowych i te ich cechy, które mogą mieć wpływ na funkcjonowanie materiału anodowego w baterii Li-ion. Wykazano między innymi, że powierzchnia wewnętrzna aerożeli zależy od temperatury prowadzenia procesu pirolizy. Wypunktowano różnice między aerożelami wytworzonymi z różnych form skrobi.

Praca [10] to zgłoszenie patentowe dotyczące technologii wytwarzania karbożelowych materiałów anodowych do baterii Li-ion.

W związku z pracami nt. materiałów anodowych mam dwa pytania:

- 1) w konkluzjach pracy [8] (str. 144 rozprawy) stwierdzono, że m.in. „wyższy stopień krystaliczności..” badanych materiałów prowadzi do wyższej wartości przewodności i niższej energii aktywacji. Na zamieszczonych w pracy dyfraktogramach (Rys.3) nie widać żadnych śladów krystaliczności. W mojej opinii obecność bardzo szerokich maksimumów (23° i 43°), zbyt szerokich jak na refleksy braggowskie, jest związana wyłącznie z fazą amorficzną. Przedstawione zaś dyfraktogramy zaś, po dokonaniu odpowiedniej transformacji mogłyby pozwolić wyznaczyć funkcję rozkładu radialnego w badanym materiale.
- 2) Czy były przeprowadzone jakieś, choćby nieujęte w rozprawie, badania (np. spektroskopia Ramana) wskazujące na ewentualną grafitopodobną strukturę otrzymanych aerożeli węglowych?

Mimo, że rozprawa jest przedstawiona w postaci cyklu wieloautorskich prac naukowych, nie mam najmniejszych wątpliwości co do tego, że udział Doktorantki w przeprowadzeniu badań był wiodący. Wskazuje na to fakt, że w 9 na 10 prac wchodzących w skład rozprawy jest ona pierwszą autorką, co zwyczajowo oznacza, że to ona prowadziła badania, wspomagana przez pozostałych członków zespołu. Ponadto, na wiodącą rolę mgr Bakierskiej jednoznacznie wskazują załączone oświadczenia współautorów.

Podsumowując, uważam, że rozprawa doktorska mgr M. Bakierskiej jest bardzo wartościowym, oryginalnym wkładem do wiedzy na temat materiałów katodowych i spełnia wszystkie ustawowe warunki dotyczące rozpraw doktorskich. Wnoszę więc o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów procedury doktorskiej.

Ponadto wnoszę o wyróżnienie rozprawy, ze względu na jej ponadstandardową wartość merytoryczną, na oryginalność koncepcji, szeroki zakres starannie zaplanowanych badań i rzetelność ich przeprowadzenia oraz analizy. Godny wyróżnienia jest także fakt, że badania przedstawione w rozprawie zostały już opublikowane, a więc pozytywnie przeszły przez proces zewnętrznych recenzji. Poza tym przedstawiona rozprawa poza swoimi walorami akademickimi, daje, co nie jest zbyt częste (a szkoda), nadzieję na wykorzystanie jej wyników w praktyce.

