

Prof. dr hab. Franciszek Krok
Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

Warszawa, 16. 11. 2016

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Agnieszki Chojnackiej pt.
„Nanokompozytowe materiały anodowe C/Sn dla nowej generacji systemów
magazynowania energii”**

Rozprawa doktorska mgr Agnieszki Chojnackiej została przygotowana w formie monotematycznego cyklu 6 współautorskich artykułów. Cztery z nich zostały opublikowane w czasopismach z listy ISI (m.in. w *Electrochimica Acta* (IF=4,504) a dwa są zawarte w recenzowanych nieperiodycznych wydawnictwach *ECS Transactions* i *Procedia Engineering* (Elsevier), które publikują materiały konferencji naukowych, w tym wypadku odpowiednio *226th Electrochemical Society (ECS) Meeting*, Cancún, Meksyk, 2014 oraz *11th Int. Symp. „Systems with Fast Ionic Transport”*, Gdańsk, 2014. Publikacjom stanowiącym zasadniczą część rozprawy towarzyszy przewodnik oraz wymagane przepisami oświadczenia współautorów.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna. Składają się na to zarówno absolutna dominacja baterii litowo-jonowych (LIB) jako źródła zasilania urządzeń elektroniki osobistej i perspektywy ich zastosowania w pojazdach hybrydowych i elektrycznych, jak i głośnie kłopoty z użytkowaniem tych baterii (choćby niedawne serie pożarów smartfonów firmy Samsung). Warto tu podkreślić, że fakt, że rozprawa jest poświęcona materiałom anodowym wpisuje się w aktualne trendy światowe. O ile przez wiele ostatnich lat badania w zakresie LIB dotyczyły głównie materiałów katodowych, to ostatnio w widoczny sposób wzrosło zainteresowanie nowymi materiałami anodowymi.

Praca doktorska mgr Agnieszki Chojnackiej została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką prof. dr hab. Romana Dziembaję jako promotora i dr hab. Marcina Molendy jako promotora pomocniczego.

Choć rozprawa jest przedstawiona w formie cyklu publikacji, to jednak zachowuje układ zbliżony do monografii. Składa się ona z 8 numerowanych rozdziałów.

W rozdziale 1 przedstawiono przesłanki, jakimi kierowała się Doktorantka, podejmując się realizacji badań materiałów wymienionych w tytule rozprawy. W rozdziale 2 określono cel naukowy pracy: „...synteza i charakterystyka nanokompozytu anodowego C/Sn dla akumulatorów litowo-jonowych o wysokiej pojemności oraz określenie wpływu pochodzenia i właściwości matrycy węglowej kompozytu na jego właściwości elektrochemiczne..”. Cel główny rozpisano na przedstawione w punktach cele cząstkowe koncentrujące się na zagadnieniach technologicznych i komplementarnej charakterystyce fizyko – chemicznej nanokompozytu węglowo – cynowego (C/Sn) jako materiału anodowego w bateriach litowo – jonowych. Jednym z najważniejszych celów szczegółowych recenzowanej pracy było określenie wpływu pochodzenia i właściwości matrycy węglowej kompozytu na jego właściwości elektrochemiczne.

Rozdziały 3 i 4, to część literaturowa rozprawy. W rozdziale 3 przedstawiono stan wiedzy nt. baterii litowo-jonowych oraz stosowanych w nich materiałów. Rozdział 4 poświęcono tematyce materiałów anodowych bezpośrednio związanej z badaniami własnymi Doktorantki. Ważne stwierdzenia w całej części literaturowej są poparte 177 odnośnikami literaturowymi zebranymi w rozdziale 5. Oceniając część literaturowo – teoretyczną należy podkreślić bardzo dobre przygotowanie teoretyczne Doktorantki - mgr Agnieszka Chojnacka wykazała, że posiada dużą specjalistyczną wiedzę związaną z tematyką pracy. Dobór literatury wskazuje, że Doktorantka śledzi na bieżąco doniesienia związane ze swoją tematyką i umie na ich bazie sformułować własne wnioski

Rozdział 6 („Rezultaty badań własnych”), to zasadnicza część rozprawy, zawierająca składające się na rozprawę publikacje. Są one poprzedzone dwoma podrozdziałami: 6.1 - „Lista artykułów wchodzących w skład rozprawy doktorskiej” oraz 6.2 - „Przebieg prac badawczych”. W tym ostatnim podrozdziale przedstawiono syntetyczny przegląd metodologii i głównych wyników rozprawy.

Z literatury przedmiotu wiadomo, że cyna jako materiał anodowy do baterii litowo-jonowych ma wysoką gęstość energii bliską 1000 mAh/g, dużo większą niż powszechnie stosowany grafit (370 mAh/g). Ma też, niestety, kardynalną wadę: ogromny wzrost objętości pod wpływem wprowadzenia litu do jej struktury. Powoduje ona dezintegrację materiału podczas pierwszego etapu pracy takiego ogniwa i prowadzi do znacznego nieodwracalnego spadku gęstości energii całego ogniwa podczas pierwszego rozładowania. Doktorantka zaproponowała, że można tę niekorzystną właściwość cyny zminimalizować poprzez przygotowanie materiału anodowego w formie nanokompozytu węglowo-cynowego, w którym aktywne elektrochemicznie nanoziarna cyny byłyby otoczone cienką warstwą węgla pirolitycznego. Taką koncepcję określa się jako tzw. enkapsulację cyny w węglu. Ten kierunek badań jest obecny w literaturze światowej, ale rozwiązania szczegółowe zaprezentowane w publikacjach składających się na rozprawę są oryginalnym osiągnięciem Doktorantki.

Praca nr1 – M. Molenda, A. Chojnacka, P. Natkański, E. Podstawka-Proniewicz, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj; „Pyrolytic carbons derived from water soluble polymers”, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **113** (2013) 329 - koncentrowała się na badaniu właściwości węgla, które w następnych etapach badań miały zostać użyte do tworzenia nanokompozytowych materiałów anodowych. Zbadano przebieg procesów technologicznych (m.in. badania DTA/TGA, FTIR, spektroskopia Ramana) oraz mikrostrukturę (SEM) i właściwości elektryczne (EIS) węgla otrzymanych na drodze pirolizy różnych polimerów wyjściowych. Wykazano, że właściwości fizyczne tych węgla wyraźnie zależą od użytych reagentów i warunków prowadzenia procesów pirolizy, a najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla węgla otrzymanego z polimeru PNVF z dodatkiem PMA.

W pracy nr 2 - M. Molenda, A. Chojnacka, M. Bakierska, R. Dziembaj; „Facile synthesis of C/Sn nanocomposite anode material for Li ion batteries”, *Materials Technology* **29** (2014) A88 - przedstawiono wyniki pracy nad syntezą nanokompozytowego materiału anodowego do baterii litowo-jonowych. Do otrzymania docelowego materiału zastosowano jednoetapowy proces, w którym jednocześnie zachodziła piroliza matrycy węglowej i karbo-redukcja SnO₂, przygotowanego wcześniej w postaci nanoskopowej z wykorzystaniem metody „odwrotnej mikroemulsji”. Ta ostatnia metoda jest ostatnio dość często stosowana do

syntezy materiałów o ziarnach o rozmiarach rzędu pojedynczych nanometrów. Z dyfraktogramów rentgenowskich finalnego materiału anodowego wynika, że struktura cyny wchodzącej w skład nanokompozytu odpowiada tzw. białej cynie (tj. β -Sn o strukturze tetragonalnej), która w postaci objętościowej jest stabilna powyżej 13,2°C i charakteryzuje się m.in. dobrą kowalnością. Badania elektrochemiczne ogniwa z tak przygotowanym materiałem anodowym wykazały wyraźny spadek gęstości energii ogniwa w trakcie pierwszego cyklu rozładowanie/ładowanie, a następnie jej względną stabilizację podczas następných cykli.

W pracy nr 3 - A. Chojnacka, M. Molenda, M. Bakierska, R. Dziembaj; „Novel method of preparation of C/Sn-SnO₂ nanocomposite Li-ion anode material derived from plant polysaccharides”, *Procedia Engineering* **98** (2014) 2 - zbadano nanokompozytowe materiały anodowe, otrzymane w jednoetapowym procesie, w których źródłem węgla była skrobia ziemniaczana – tania i powszechnie dostępna. Badania strukturalne (Rys. 2) wykazały, że w tym przypadku w końcowym nanokompozycie oprócz cyny w postaci β -Sn była obecna pewna niepożądana ilość SnO₂, której w trakcie procesu nie udało się zredukować do cyny metalicznej. Testy elektrochemiczne wykazały, że po pierwszym cyklu ładowanie/rozładowanie pojemność ogniwa znacznie spadała, ale i tak pozostawała na akceptowalnym poziomie ok. 400-600 mAh/g.

W pracy nr 4 - A. Chojnacka, M. Molenda, M. Bakierska, R. Dziembaj; „Electrochemical performance of C/SnO₂ nanoparticles encapsulated in carbon matrix derived from plant polysaccharides”, *ECS Transactions* **64** (2014) 165 – kontynuowano badania dotyczące sprawności ogniw Li-ion z nanokompozytowym materiałem anodowym (C/Sn,SnO₂), w którym źródłem węgla była skrobia ziemniaczana. Syntezę prowadzono w dwóch temperaturach – 800°C i 700°C. Badania strukturalne wykazały, że materiał końcowy zawierał cynę w postaci β -Sn oraz pewną ilość SnO₂, przy czym udział SnO₂ był wyraźnie większy w przypadku syntezy prowadzonej w niższej temperaturze. Wydaje się także, co nie było w pracy komentowane, że szerokość refleksów β -Sn (Rys. 1) jest większa w przypadku syntezy w 700°C, co oznaczałoby, że ziarna cyny są w tym przypadku mniejsze. Badania cykli ładowania/rozładowania ogniw wykazały, że lepsze parametry miało ogniwo, w którym użyto materiału przygotowanego w temperaturze 700°C, mimo, że zawierał on SnO₂.

W pracy nr 5 - A. Chojnacka, M. Molenda, D. Majda, P. Natkański, R. Dziembaj; „Leak testing of carbon-tin nanocomposites by thermal analysis methods”, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, w druku - zbadano potencjalny efekt „wyciekania” cyny z jej niepełnych otoczek węglowych, w wyniku którego cyna ulegałaby utlenieniu do SnO₂, co prowadziłoby do pogorszenia właściwości elektrochemicznych końcowego materiału. Badania prowadzono metodami termicznymi (DTA/TGA), strukturalnymi (XRD), elektrochemicznymi. Wykonano także pomiary powierzchni właściwej oraz objętości porów metodą BET. Konkluzją z tych badań jest stwierdzenie, że większa efektywna zawartość węgla w końcowym materiale zapewnia lepszą osłonę „ziaren” cyny przez otaczające je otoczki węglowe.

Praca nr 6 - A. Chojnacka, M. Świątosławski, W. Maziarz, R. Dziembaj, M. Molenda; „An influence of carbon matrix origin on electrochemical behaviour of carbon-tin anode nanocomposites”, *Electrochimica Acta* **209** (2016) 7 - przedstawia badania wpływu źródła węgla w nanokompozytowych materiałach anodowych na właściwości elektrochemiczne tych materiałów. W badaniach wykorzystano szeroki wachlarz metod: analizę termiczną (DTA/TGA), transmisyjną mikroskopię

elektronową (TEM), dyfraktometrię rentgenowską, rentgenowską spektroskopię fotoelektronową (XPS), spektroskopię impedancyjną i metody elektrochemiczne. W wyniku tych wielowątkowych badań stwierdzono, że wybór związku będącego źródłem węgla w końcowym nanokompozycie ma istotne znaczenie dla sprawności jego działania jako anody w ogniwie litowo-jonowym.

Po części merytorycznej przedstawiającej wyniki własne (rozdział 6) zamieszczono jeszcze rozdział 7 zawierający krótkie podsumowanie wyników osiągniętych w recenzowanej rozprawie doktorskiej i rozdział 8 zawierający deklaracje autorów publikacji wchodzących w skład tej rozprawy.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy uważam:

- 1) otrzymanie w układzie Sn-C nanokompozytowych materiałów o specyficznej budowie (nanoziarna cyny obudowane „osłonkami” węglowymi) przy użyciu różnych źródeł węgla – polimerów „syntetycznych” oraz skrobi a także optymalizację warunków prowadzenia wieloetapowego procesu syntezy, w szczególności wykazanie, że możliwe jest wyraźne obniżenie temperatury tej syntezy.
- 2) wykazanie, na podstawie badań elektrochemicznych, że choć zastosowana w rozprawie koncepcja nanokompozytu C-Sn nie eliminuje całkowicie podstawowej wady cyny jako materiału anodowego do baterii Li-ion, czyli dramatycznego spadku gęstości energii podczas pierwszego rozładowania, to jednak wyraźnie zmniejsza jego skalę. Ponadto już po pierwszym cyklu ładowanie/rozładowanie gęstość energii tego materiału stabilizuje się na poziomie ok. 500 mAh/g (np. Rys. 5 w pracy nr 3), tzn. jest wyraźnie wyższa niż gęstość energii w aktualnie stosowanych materiałach węglowych.

Rezultaty badawcze rozprawy, i te ściśle poznawcze, i te mające charakter aplikacyjny, oceniam wysoko. Doktorantka wykonała wielką pracę, prowadząc skomplikowane, wieloparametrowe syntezy materiałów anodowych, które następnie badała, korzystając z wielu komplementarnych metod badawczych. Nie mam wątpliwości co do wiodącej roli Doktorantki w realizacji wszystkich badań opisanych w rozprawie. Wskazują na to i załączone oświadczenia współautorów publikacji i całkowita zgodność tematyki wszystkich publikacji z tytułem rozprawy i jej jasno sformułowanym celem.

Rozprawa nie jest pozbawiona pewnych mankamentów. W szczególności chciałbym zwrócić uwagę na następujące:

- w kilku miejscach (m.in. w publikacji nr 5, str. 5 i publikacji nr 6, str. 9) stwierdzono, że widoczne na dyfraktogramie rentgenowskim refleksy odmiany β -cyny pochodzą od „...fazy kubicznej, należącej do grupy przestrzennej I41/amd...”. Nie jest to oczywiście faza kubiczna, lecz tetragonalna.
- szkoda, że brak jest dyfraktogramów rentgenowskich materiału anodowego po pierwszym i następnych cyklach. Ewentualna zmiana położenia refleksów pochodzących od cyny mogłaby być cenną informacją wskazującą na możliwą zmianę struktury cyny z β (biała cyna stabilna $> 13,2^\circ\text{C}$) na α (szara cyna stabilna $< 13,2^\circ\text{C}$) w wyniku wprowadzenia i wyprowadzenia litu. Jeśliby taka zmiana zachodziła, to byłaby ona spójna z obserwowaną dezintegracją materiału w trakcie pierwszego rozładowania, gdyż gęstość fazy α jest znacznie mniejsza ($5,8 \text{ g/cm}^3$) niż fazy β ($7,3 \text{ g/cm}^3$).

- na Rys. 5 w pracy nr 5. ewidentnie widać, że temperatura topnienia cyny „enkapsulowanej” w otoczce węglowej w zsyntetyzowanych materiałach anodowych jest dokładnie taka sama, jak dla cyny w postaci objętościowej (tablicowa wartość to 232°C). Z drugiej strony podano wielkość „ziaren” cyny bliską 50-60 nm (Tab.2). Wiadomo, że temperatura topnienia wielu substancji, a szczególności metali znacznie się obniża, gdy rozmiary ich ziaren spadają do wartości rzędu 10-100 nm. W przypadku cyny obniżenie temperatury topnienia przy wielkości „ziaren” rzędu 50-60 nm powinno wynieść kilkadziesiąt K (por. C. R. M. Wronski, *Br. J. Appl. Physics*, 18 (1967) 1731.).

- w pracy nr 4 w tekście opisującym wyniki EDX (str. 167) stwierdzono: „A distinct contrast difference in the image suggests existence of two phases – amorphous carbon and tin particles”, natomiast na widmie EDX (Rys.2) nie widać żadnego pikę węgla (a może nie jest on podpisany?). Ponadto zaznaczono na tym widmie sygnały o zupełnie znikomej intensywności (2-3 zliczenia) jako sygnały Sn (dla energii 25 keV i ok. 30 keV).

Te mankamenty w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę ogólną pracy. Cel badawczy postawiony przez Doktorantkę został w pełni zrealizowany, a otrzymane wyniki są wiarygodne, starannie opisane i przedyskutowane. Doktorantka wykazała cechy rasowego naukowca eksperymentatora, poczynając od wyboru tematyki badań, poprzez umiejętności technologiczne, opanowanie metod badawczych i umiejętność opracowania i przedyskutowania wyników badań do przygotowania publikacji naukowej włącznie.

W konkluzji stwierdzam więc, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr Agnieszki Chojnackiej do dalszych etapów procedury prowadzącej do otrzymania stopnia doktora nauk chemicznych.

