

### **Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Chojnackiej**

Praca doktorska Pani mgr Agnieszki Chojnackiej zatytułowana „Nanokompozytowe materiały anodowe C/Sn dla nowej generacji systemów do magazynowania energii” powstała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Promotorem pracy jest Profesor Roman Dziembaj i promotorem pomocniczym Dr hab. Marcin Molenda.

Rozprawa dotyczy nowych rozwiązań materiałowych, proponowanych dla wysokoenergetycznych ogniw litowo-jonowych w charakterze anody. Wybrano związki cyny jako element aktywny w reakcji faradajowskiej z jonami litowymi. Cyna i jej tlenki od lat są w głównym nurcie zainteresowań technologów zajmujących się usprawnieniem ogniw litowo-jonowych. Liczba prac dotyczących użycia Sn i SnO<sub>x</sub> w charakterze elektrody ogniw LIB jest rosnąca.<sup>1</sup> Wzrost ten z jednej strony wynika z zapotrzebowań zmieniającego się rynku akumulatorów, a z drugiej strony postęp w nanotechnologii przybliży skuteczność ich działania. Praca doktorska wpisuje się w nurt badań o aktualnej tematyce, istotnej dla nowych rozwiązań materiałowych urządzeń przeznaczonych do magazynowania i konwersji energii elektrycznej.

Rozprawa liczy 110 stron numerowanych. Składa się z siedmiu rozdziałów, Streszczenia w języku polskim i angielskim. Treści pracy zostały przygotowane w formie zbioru sześciu publikacji poprzedzonych 51 stronicowym wstępem literaturowym opatrzonym 177 odnośnikami. Komentarz do badań własnych zawarty jest na kolejnych dziewięciu stronach w rozdziale zatytułowanym „Rezultaty prac własnych”. Kopie prac opatrzone są spisem. Rozdział 7 to jednostronicowe „Podsumowanie”.

Dostarczona dodatkowa dokumentacja to oświadczenia współautorów publikacji o ich udziale w powstawaniu artykułów.

---

<sup>1</sup> Liczba odwołań wg bazy Web of Science dla hasła „tin” oraz lithium ion batteries przekracza 2,4 tys., w tym w latach 2010-2016 opublikowano 1680 prac.

Główna część doktoratu to kopie sześciu artykułów, których sumaryczny współczynnik oddziaływania wynosi  $\Sigma=9,000$ . Ponadto Pani mgr Agnieszka Chojnacka jest współautorką pracy dotyczącej katod ogniw litowo-jonowych w czasopiśmie *Solid State Ionics* (251 2013 47-50). Jest też pierwszą autorką publikacji w czasopiśmie *Catalysis Today* (257 (2015) 104–110), praca dotyczy katalizy niskotemperaturowego spalania metanolu. Sumaryczny liczba cytowań prac Pani mgr Agnieszki Chojnackiej z wyłączeniem autocytowań wynosi 12.

Cel pracy, określony w części wstępnej (Rozdz. 2), to opracowanie sposobu wytwarzania nanokompozytu zawierającego cynę oraz węgiel, w którym cyna (czy jej tlenki) ma pełnić funkcję składnika aktywnego elektrochemicznie, podczas gdy węgiel powinien głównie spełniać rolę kontaktu elektrycznego i zapewnić buforowanie zmian objętości aktywnej części elektrody. Wytworzony nanomateriał powinien wykorzystywać w maksymalny sposób teoretyczną pojemność ładunku w trakcie wielocyklicznych procesów ładowania i rozładowania. Autorka podjęła się rozwiązania trudnego zadania, którego kluczowym etapem jest zamknięcie cząstek aktywnych cyny w osnowie węglowej, utrzymując przy tym nanodyspersję cyny w matrycy. Zakres badań obejmował wykorzystanie różnych prekursorów węgla, głównie na bazie hydrofilowego polimeru poli-N-winyloformamidu (PNVF), i PNVF dodatkami oraz skrobi ziemniaczanej. Jednym z zadań było opracowanie metody wytwarzania prekursorów cyny. Autorka precyzuje dokładnie poszczególne zadania badawcze w porządku odpowiadającym opracowanym artykułom.

Rozdział 3 zawiera opis literaturowy dotyczący ogniw litowo-jonowych, ich budowy i historii rozwoju oraz charakterystyki materiałów elektrodowych i elektrolitów ze szczególnym uwzględnieniem materiałów o znaczeniu dla wysokoenergetycznych urządzeń komercyjnych. Najistotniejszą część, w kontekście pracy, stanowi Rozdział 4., zatytułowany „Materiały anodowe dla ogniw Li-ion”.

Opis materiałów anodowych rozpoczyna lit metaliczny. Choć nie był to nigdy materiał dla układów o nazwie "akumulatory litowo-jonowe" (patrz str. 19, p. 4.1), która to nazwa, jak pisze Autorka, została ukuta dla ogniw wykorzystujących zjawisko insercji kationu litu w strukturę grafitu. Ten rodzaj anody metalicznej jest opisany zgodnie z danymi literaturowymi dość wyczerpująco. Autorka nie odnosi się do aktualnych prac prowadzonych w kierunku kontroli procesu krystalizacji metalu i wyeliminowania wzrostu dendrytów w ogniwach typu Li-metal batteries (np.: *Scientific Reports*, 6:30830, DOI: 10.1038/srep30830).

Węgłe miękkie, węgłe twarde, nanomateriały węglowe, materiały interkalowane i materiały stopowe oraz materiały biorące udział w reakcji wymiany (ang. conversion) opisano

korzystając z anglojęzycznych monografii i bogatego zbioru prac przeglądowych oraz najnowszych doniesień oryginalnych.

Znaczną część, najważniejszą w kontekście pracy, poświęcono materiałom anodowym wykorzystującym związki cyny. Autorka uwypukliła w swym opisie znaczenie nanotechnologii w wytwarzaniu materiałów kompozytowych C/Sn dla rozwiązania problemu dużych zmian objętości w trakcie tworzenia stopu  $\text{Li}_x\text{Sn}$  o wysokiej zawartości litu powyżej stosunku Sn:Li wynoszącego 1:1. Studia literaturowe podsumowane zostały w formie tabelarycznej, dla wybranych materiałów z cyną Pani Agnieszka Chojnacka sporządziła oryginalne opracowanie, natomiast całościowo anody podsumowano bazując głównie na pracy przeglądowej z 2014 roku (J. Power Sources 257 (2014) 421). Materiały zostały scharakteryzowane pod względem teoretycznej pojemności ładunku, wskazano wady i zalety opisywanych w literaturze układów.

Przedstawiony opis świadczy o bardzo dobrej znajomości literatury i wskazuje, że Doktorantka – Pani mgr Agnieszka Chojnacka posiada ugruntowaną wiedzę specjalistyczną w podejmowanym temacie.

#### *Uwagi do części zawartej w rozdziałach 1-6*

- 1) Brakuje listy skrótów i symboli stosowanych w pracy.
- 2) Reakcje opisane jako reakcje „konwersji” to reakcje wymiany.
- 3) Użyte słowo „dekompozycja” (str. 24 i inne) to raczej rozkład. (Natomiast użycie słowa „kompozycja” przez Autorkę prawdopodobnie stosowane jest zamiennie ze słowem morfologia, str. 9: „określenie optymalnego składu i kompozycji”).
- 4) Tworzenie stopu  $\text{Li}_x\text{Sn}$  to nie jest interkalacja (str.A92, rys. 8, publikacja N<sup>o</sup>2 ), str. 33 doktoratu: „ sprawność kulombowska” – czy chodzi o wydajność procentową?
- 5) W zdaniu kończącym się (str.36) „...właściwości transportu elektronów na granicy faz elektroda /elektrolit”, powinno być ...właściwości transferu (przeniesienia) elektronów na granicy faz elektroda/elektrolit.

#### ***Opinia na temat załączonych publikacji***

Publikacje stanowią zbiór o zróżnicowanej wadze, mierzonej współczynnikiem oddziaływania IF. Najwyżej plasuje się praca opublikowana w Electrochimica Acta w 2016 roku, gdzie Pani Agnieszka Chojnacka jest pierwszym autorem. Oświadczenia współautorów potwierdzają znaczący wkład Pani Agnieszki Chojnackiej w powstaniu zbioru publikacji.

Publikacja N<sup>o</sup>1 zbioru pochodzi z 2013 roku (J. Therm. Anal. Calorim. 20130 113:329) i dotyczy sposobu wytwarzania węgla na bazie polimeru poli(N-winyloformamidu (PNVF). W publikacji przedstawiono wyniki seryjnych eksperymentów, które pozwoliły na określenie najlepszego składu wyjściowego i warunków pirolizy dla uzyskania optymalnych parametrów elektrycznych uzyskanego materiału węglowego. Proces pirolizy badano analizując produkty rozkładu w funkcji temperatury. Wskazano etap odpowiedzialny za tworzenie struktury aromatycznej w procesie karbonizacji. Wyjaśniono rolę dodatku PMA w etapie nukleacji. Produkt scharakteryzowano za pomocą widma Ramana, interpretację widm dobrze byłoby odnieść do publikacji A. Ferrari'ego z czasopisma Solid State Communications 143 (2007) 47–57.

Doktorantka przeprowadziła analizę widm FTIR oraz serię pomiarów przewodności próbek uzyskanych na drodze pirolizy. W pomiarze przewodności posłużono się metodą czteropunktową dla sprasowanego produktu pirolizy. Pomiarzy pozwoliły na wskazanie, że dodatek PMA wpływa znacząco na przewodnictwo elektryczne („significantly improved electrochemical properties”). Jest to wynik ważny dla dalszych poszukiwań materiałów do ogniw litowo-jonowych. W tej pracy nie testowano samych węgla w charakterze materiału elektrodowego. Nie ma informacji o potencjalnie możliwej insercji Li<sup>+</sup> do pirolitycznego węgla, nie wyznaczono wartości prądów pojemnościowych dla szybkich procesów ładowania.

*Uwaga:* 1) Tabela 1 zawiera wartości logarytmów przewodnictwa nie „electrical conductivity @298 K/S cm<sup>-1</sup>”.

Chronologicznie kolejna praca N<sup>o</sup>2 (Materials Technology: Advanced Functional Materials, 29 (2014) A88-A92)) dotyczy syntezy i charakterystyki nanokompozytów C/Sn z polimerowych prekursorów węgla (PNFV i MPNV) z dodatkiem 5% kwasu organicznego. W pracy wykorzystano wcześniejsze doświadczenia wytwarzania węgla pirolitycznych opracowane w zespole promotora. Prekursor cyny metalicznej stanowił nanometryczny ditlenek cyny, uzyskany metodą odwróconej mikroemulsji. W pracy potwierdzono, że dodatek kwasu organicznego zwiększa przewodność materiału, ponadto temperatura redukcji ditlenu cyny do cyny zachodzi w niższej temperaturze niż bez udziału kwasu. Przedstawiono pomiary impedancyjne układu Li| Li<sup>+</sup>, |Sn-1/C, które przeprowadzono dla ogniw wcześniej polaryzowanych, porównując wpływ polaryzacji na impedancję ogniwa.

*Uwaga:* amplituda sygnału AC w pomiarze widm impedancyjnych zadeklarowana jako 1 mV wydaje się być zbyt mała. Podobnie podano w pozostałych publikacjach prezentując wyniki pomiarów impedancyjnych.

Porównanie wykresów impedancyjnych zinterpretowano bez odniesienia do potencjału stacjonarnego próbek, wskazując na obniżenie rezystancji warstwy SEI i wzrost rezystancji przeniesienia ładunku  $R_{ct}$  na skutek kolejnych 10-ciu przebiegów ładowania i rozładowania. W konkluzji, z którą można się zgodzić, uznano, że istnieją przesłanki do przeprowadzenia optymalizacji składu i morfologii nanokompozytów C/Sn w celu uzyskania lepszych wyników pracy elektrod. Praca jest cytowana sześciokrotnie.

W kolejnych pracach (N<sup>o</sup>3 i N<sup>o</sup>4) zawierających materiały pokonferencyjne, zaproponowano użycie skrobi ziemniaczanej jako prekursora węgla, użytego jako matryca dla SnO<sub>2</sub> (Procedia Eng.98 (2014)2-7 oraz ECS Transactions 64(22) (2015) 165-167). Osiągnięto lepsze wyniki pojemności ładunku dla niskich prądów (szybkość ładowania C20). Prace w obu przypadkach nie zawierają widm Ramana, trudno więc porównać węgiel uzyskany ze skrobi z materiałami uzyskanymi z pirolizy prekursorów polimerowych. Ten brak danych uzupełniono w kolejnej pracy.

Wyniki badania procesu rozkładu termicznego metodami EGA-TG/DTG/DTA dla kompozytów C/Sn, uzyskanych z prekursorów polimerowych i skrobi, opublikowano w 2016 roku (J. Therm. Anal. Calorim, praca N<sup>o</sup>5). Autorzy stwierdzają, że w przypadku użycia skrobi dochodzi do „rozszerzenia” matrycy węglowej. Różnice w morfologii węgla potwierdzone zostały na podstawie analizy izotermy adsorpcji N<sub>2</sub>-BET. Wyniki są spójne z obserwowaną niższą aktywnością elektrochemiczną kompozytów pochodzących z pirolizy skrobi. W tym przypadku można byłoby też porównać wielkość ziaren kompozytów różnego pochodzenia, co być może nie jest bez wpływu na aktywność elektrochemiczną materiału.

Zwieńczeniem badań Pani Agnieszki Chojnackiej jest praca opublikowana w prestiżowym czasopiśmie Electrochimica Acta 2016 roku, (N<sup>o</sup>6). Podobnie jak w poprzednich pracach użyto polimer hydrofilowy oraz skrobię w charakterze prekursora węgla. SnO<sub>2</sub> przygotowano, w opisany wcześniej sposób, na drodze odwróconej mikroemulsji (w/o). Jak uprzednio, wykorzystano analizę termogravimetryczną (TGA/DTG) w kontroli procesu pirolizy. Badania izotermy adsorpcji azotu (BET) posłużyła do wyznaczenia powierzchni właściwej nanomateriałów i wielkości porów. Uzyskano dyfraktogramy rentgenowskie próbek, potwierdzając obecność formy krystalicznej Sn i SnO<sub>2</sub>. Badania zmian chemicznych próbek polaryzowanych przeprowadzono metoda XPS.

Porównanie morfologii dwóch rodzajów nanokompozytów przy zbliżonej zawartości węgla wskazuje, że w przypadku skrobi otrzymany kompozyt jest bardziej porowaty, co potwierdziły obrazy uzyskane za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Właściwości elektrochemiczne kompozytów C/Sn dokumentują krzywe polaryzacyjne uzyskane metodą chronowoltamperometryczną i galwanostatyczną. Przebieg krzywych świadczy zdaniem autorów, iż lepsze są właściwości kompozytu otrzymanego z prekursora polimerowego.

Systematyczne pomiary impedancyjne przeprowadzono stosując wcześniej zaproponowany elektryczny obwód zastępczy, który nie posiada elementu odpowiedzialnego za impedancję dyfuzyjną. Tak więc, nie ze wszystkimi wnioskami zawartymi w konkluzjach pracy można się zgodzić wprost. Bezsprzeczny jest fakt, że lepsze wyniki pojemności ładunku uzyskano dla nanokompozytu utworzonego z prekursora polimerowego. Opracowanie sposobu wytwarzania nanokompozytu a udokumentowanej aktywności elektrochemicznej jest dużym osiągnięciem naukowym o znaczeniu praktycznym. Założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty.

Do najważniejszych osiągnięć badawczych rozprawy zaliczam:

- 1) opracowanie metody wytwarzania  $\text{SnO}_2$  o nanometrycznej wielkości ziaren, jako prekursora cyny metalicznej, metodą odwróconej mikroemulsji (w/o),
- 2) znalezienie odpowiedniego prekursora węgla dla tworzenia szczelnej i dobrze przewodzącej matrycy węglowej,
- 3) optymalizację składu nanokompozytu Sn/C na drodze systematycznych badań właściwości fizykochemicznych i elektrochemicznych,
- 4) wykorzystanie metod analizy termicznej do określenia budowy i funkcji matrycy węglowej,
- 5) doprowadzenie badań do etapu wykonania testów technologicznych dla elektrod w postaci warstw z odpowiednimi dodatkami stosowanymi w urządzeniach komercyjnych, osiągając bardzo dobre pojemności po 70 cyklach ładowania/rozładowania.

Chcę wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Pani mgr Agnieszki Chojnackiej w badania nad nowymi materiałami elektrodowymi dla ogniw litowo-jonowych o zwiększonej pojemności ładunku. Praca posiada istotne elementy nowości naukowej. Dobrze zaplanowano dobór substancji służących jako prekursory węgla, starannie przeprowadzono trudne eksperymenty, dotyczące pracy ogniw niewodnych. Szczególnie chciałabym podkreślić znaczenie wypracowanej metodyki diagnostycznej badania nowych nanomateriałów pirolitycznych jak i ich syntezy. Autorka wykazała się starannością

w przeprowadzeniu trudnych eksperymentalnie i żmudnych pomiarów jak i dociekliwością w interpretacji uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że spełnione są kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Chojnackiej do publicznej obrony rozprawy.

*Anna Lisowska-Oleksiak*