



prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak

Politechnika Poznańska
Instytut Chemii I Elektrochemii Technicznej
Berdychowo 4, 60-965 Poznań

T: +48 61 665 36 32 F: ++48 61 665 37 91
E - mail: Elzbieta.Frackowiak@put.poznan.pl



Poznań, 23 lipca 2021r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Krystiana Chudzika

„Optymalizacja i integracja rozwiązań dla wysokosprawnych technologii akumulatorów litowo-jonowych opartych o nanostrukturalny spinel litowo-manganowy”

Praca doktorska mgr Krystiana Chudzika realizowana w Uniwersytecie Jagiellońskim, pod opieką promotora dr. hab. Marcina Molendy oraz promotora pomocniczego dr. inż. Michała Świętosławskiego, stanowi jednotematyczny zbiór 6 opublikowanych prac. Tematyka dysertacji dotyczy aktualnego zastosowania odwracalnych ogniw litowo-jonowych, szczególnie zagadnienia materiału katodowego. Wiadomo, że odwracalna pojemność katodowego materiału decyduje głównie o użytkowaniu całego ogniwa. Wykorzystanie manganu jako składnika materiału katodowego i dalsza modyfikacja spinelu litowo-manganowego LiMn_2O_4 (LMO) to słuszne kierunki badań, chociażby ze względu na światowy trend zmniejszania/eliminacji kobaltu w ogniwie Li-jonowym. Spinel na bazie manganu jest tańszy, spełnia również ekologiczne wymogi materiału elektrodowego.

Autor rozprawy doktorskiej skoncentrował swe badania na domieszkowaniu spinelu LMO siarką i potasem. Następną modyfikacją to pokrycie materiału filmem węgla pirolitycznego. Tak otrzymane materiały zwane LMOS, czy LKMOS lub ich kombinacje zostały szczegółowo scharakteryzowane fizykochemicznie (XRD, XPS, XRF, TGA, TEM, SEM, EDS, analiza elementarna, pomiar rozmiaru cząstek) i elektrochemicznie (CV, GITT, EIS, galwanostatyczna praca cykliczna).

Praca doktorska zawiera następujące rozdziały: wprowadzenie, uzasadnienie wyboru tematyki badawczej, cel naukowy pracy, aktualny stan badań związanych z tematyką pracy, wnioski i przewidywane kierunki rozwoju technologii, badania własne, podsumowanie i literatura (90 stron). W następnej części dysertacji znajdują się kserokopie 6 publikacji,

oświadczenia współautorów i życiorys naukowy kandydata. W całości rozprawa zawiera 200 stron.

Aktualny stan badań dotyczący dysertacji został opisany bardzo szczegółowo i logicznie. Autor podkreślił rolę reakcji redoks w litowanych tlenkach warstwowych, uzależniając mechanizm tych reakcji od siły wiązania metalu przejściowego z tlenem M-O czyli jego kowalencyjności.

Mgr Krystian Chudzik swoje prace opublikował w cenionych czasopismach, takich jak: Journal of Power Sources, Applied Surface Science, Electrochimica Acta, Solid State Ionics, Advances in Inorganic Chemistry. Warto zaznaczyć, że w trzech pracach znajduje się na pierwszym miejscu listy autorów, co oznacza jego ważny udział w powstaniu tych publikacji. Łączny współczynnik oddziaływania IF wynosi 26,447 (średnia 4,41). Cytowania raczej umiarkowane – 25.

Tematyka ogniw litowo-jonowych, jak również poszczególnych składników w tym materiałów katodowych, jest szeroko publikowana w świecie, aczkolwiek w pracach Kandydata (1-6) daje się zauważyć głównie cytowania własnych badań. Przyjmuje się, że poziom cytowań własnych publikacji nie powinien przekraczać 10%. W przypadku mgr Chudzika ogólny poziom autocytowań jest stosunkowo wysoki (33%).

W **Pracy 1** Kandydat przedstawił zalety metody zol-żel w preparatyce materiałów dla ogniwa Li-jonowego na bazie spinelu LMO. Uwzględnił przy tym aspekty ekonomiczne i ekologiczne. Metoda domieszkowania została wykorzystana do wytwarzania niestechiometrycznych materiałów LMO z siarką, niklem, potasem o różnorodnym składzie. Kilkuskładnikowe kompozycje wykazywały korzystne efekty synergistyczne, np. zdolność do dużych obciążeń prądowych w niskich temperaturach (3°C), wzrost współczynnika dyfuzji jonów Li⁺. W pracy tej omówiono też inne materiały katodowe (LFP, polikrzemiany). Trudno ocenić przydatność karbożelu otrzymanego z biomasy jako anodowego materiału (brak charakterystyk). Aczkolwiek wartości pojemności nieodwracalnej (Fig. 15d) dyskwalifikują ten materiał.

Praca 2 dotyczy modyfikacji materiału spinelowego potasem. Autor zrealizował ten cel poprzez dodatek azotanu potasu do mieszaniny reakcyjnej. W wyniku domieszkowania spinelu LMO jonami potasu, Autor uzyskał stabilizację struktury LKMOS w szerokim zakresie temperatury pracy ogniwa dzięki poprawie współczynnika dyfuzji jonów Li⁺. Wzrost przewodnictwa elektrycznego przyczynił się do możliwości stosowania większych obciążeń prądowych podczas cykli ładowania/wyładowania.

W **Pracy 3** Autor wykorzystał domieszkowanie materiału spinelowego jednocześnie jonami K^+ i S^{2-} . Otrzymany w ten sposób materiał cechował się zwiększonym przewodnictwem oraz lepszym działaniem przy wyższych potencjałach pracy katody.

Badania opublikowane w **Pracy 4** miały na celu wykazać korzystny wpływ stabilności warstwy powierzchniowej tworzonej na katodzie przede wszystkim w trakcie pierwszego cyklu. Przedstawione badania GITT (impulsowego galwanostaticznego ładowania) pozwoliły na określenie mechanizmu procesu insercji/deinsercji jonów Li^+ i jego odwracalności. Obecność jonów K^+ w katodzie poprawia odwracalność wnikania i ekstrakcji jonów Li^+ .

Praca 5 odnosi się do modyfikacji materiału katodowego poprzez pokrycie go cienkim (3 nm) węglowym filmem przewodzącym CCL (conducting carbon layer). W tym celu wykorzystano metodę pirolizy organicznego związku, t.j., polimeru N-winylo-formamidowego w obecności kwasu piromelitowego. W ten sposób otrzymano materiał lepiej przewodzący, zdolny do wysokich reżimów (nawet 100C) i długotrwałej pracy cyklicznej. Potwierdziły to badania elektrochemicznej impedancji spektroskopowej (EIS). Współczynnik dyfuzji Li^+ wzrósł dwukrotnie.

Praca 6 stanowi kontynuację poprzednich modyfikacji spinelu LMO. Udowodniono, że pokrycie warstwą węgla pirolitycznego z równoczesnym domieszkowaniem jonami potasu i siarki prowadzi do wytworzenia optymalnego materiału katodowego. Na jego powierzchni Autor zaobserwował aglomeraty obecne przy krawędziach ziaren, co przypuszczalnie poprawiło przewodnictwo materiału. Diametralna poprawa przewodnictwa powierzchniowego i zmniejszenie oporu przeniesienia ładunku wiąże się z obecnością K^+ . Materiał katodowy mLKMOS wykazywał zdolność do korzystnego działania przy bardzo wysokich trybach ładowania/wyładowania (wydajność 65% przy reżimie 100C).

W podsumowaniu Autor proponuje dalsze interesujące możliwości modyfikacji materiału katodowego LMO, np. poprzez jego domieszkowanie fluorem.

W dysertacji można znaleźć pewne błędy, poniżej tylko niektóre z nich:

Str. 38 XAS to spektroskopia absorpcji rentgenowskiej (nie absorbcji, nie Absorbition)

Str. 61 „współczynnik ruchomości jonów” poprawnie byłoby „współczynnik mobilności jonów”

Str. 61 „pasożytnicze reakcje” może lepiej użyć „uboczne reakcje”

Str. 63 „Ruchomość jonów litu” → „Mobilność jonów litu”

Str. 67 „obniżenie oporu przeniesienia ładunku wynikające z symulacji obwodu” uważam, że opór przeniesienia ładunku wynika z udziału kationów, a nie z symulacji obwodu EIS.

Praca 1 (str. 19, Table 2) Capacity mAh/G

Życiorys – punkt: „Wykształcenie 2019-obecnie” zaczyna się niefortunnie.

W trakcie recenzowania pracy pojawiły się następujące pytania:

1) Autor stosował stosunkowo małą masę elektrody 0.6-0.8 mg/cm². Czy próbowano zastosować większą masę aktywnego materiału, jaki wynik otrzymano lub należałoby się spodziewać ?

2) Ile wynosiła nieodwracalna pojemność materiału katodowego LMO i modyfikowanego w pierwszym cyklu? Czy obserwowano C_{irr} w kolejnych cyklach? Dlaczego Autor przedstawia charakterystykę elektrochemiczną dopiero po 21 cyklach? Faktycznie przydatność takiego materiału miałaby sens w konstrukcji pełnego ogniwa Li-jonowego. Czy były takie próby?

3) Pojemność katody była wyrażona na masę elektrody, czy na masę aktywnego materiału, który stanowił 80%?

4) W celu pokrycia spinelu filmem węglowym Autor stosował polimerowy prekursor z kwasem piromelitowym, temperaturę 355°C (30 min.) w atmosferze powietrza. Jak wyjaśnić tworzenie węgla w tak niskiej temperaturze?

5) Autor realizował wszystkie badania w takim samym elektrolicie 1M LiPF₆ (EC:DEC w stosunku 1:1). Jaka była zawartość wody w elektrolicie?

6) W badaniach użyto guzikowego naczynia CR2036 oraz systemu Swagelok®. Które badania elektrochemiczne są bardziej miarodajne, poprawne?

Pomimo pewnych krytycznych uwag, uważam, że dysertacja mgr Krystiana Chudzika spełnia wymogi pracy doktorskiej określone w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę o przyjęcie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Elżbieta Frąckowiak