



**Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński**  
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii  
Wydział Chemii  
**UNIwersytet Warszawski**  
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
Tel.: (+) 48-22-822-02 11int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96

Warszawa, 20.08.2014

Recenzja rozprawy doktorskiej **magistra Michała Świętosławskiego**  
pt. **"Nanokompozytowe polikrzemianowe materiały katodowe dla nowej generacji  
akumulatorów litowych"**

promotor pracy: **Prof. dr hab. inż. Roman Dziembaj**

promotor pomocniczy: **dr Marcin Molenda**

Rozprawa doktorska magistra Michała Świętosławskiego wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Romana Dziembaja, dotyczy badań zmierzających do opracowania i lepszego zrozumienia funkcjonowania w akumulatorach litowych nowych polikrzemianowych nanomateriałów katodowych na bazie manganu i kobaltu. Problematyka podjęta w ramach pracy doktorskiej jest bardzo ważna i jest związana z udoskonaleniem ogniw litowo-jonowych, które już zaczynają odgrywać kluczową rolę w rozwoju wielu gałęzi gospodarki m.in. w przemyśle elektronicznym i motoryzacyjnym. Pomimo intensywnych badań nad tego typu ogniwami prowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu pozostało wiele problemów do rozwiązania, do których m.in. należy poszukiwanie nowych bardziej wydajnych materiałów anodowych i katodowych. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska znakomicie mieści się tematycznie w tym nurcie i jest ważna ze względów poznawczych jak i również praktycznych. Uważam, że podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna i powinna być kontynuowana. Badania nad ogniwami litowymi są od lat prowadzone w Zespole Profesora Romana Dziembaja na międzynarodowym poziomie.

Rozprawa została przedłożona w formie 9 opracowanych publikacji, tematycznie związanych z tytułem rozprawy. We wszystkich tych pracach doktorant jest współautorem. W czterech z nich jest on pierwszym autorem. 7 publikacji zostało umieszczonych w bardzo dobrych i dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej, natomiast dwie pozostałe są monografią oraz artykułem umieszczonym w materiałach pokonferencyjnych. Publikacje zostały poprzedzone uzasadnieniem celowości prowadzenia badań objętych tematyką rozprawy oraz krótkiego wstępu literaturowego - często nazywanym częścią teoretyczną. W części tej znajdują się 3 rysunki, 5 wykresów oraz 2 tabele. *Nie bardzo rozumiem dlaczego wykresy nie zostały także nazwane rysunkami.* Spis literatury zawiera 133 pozycje. *Brakuje mi w spisie literatury patentów oraz „linków” internetowych, do których można odnieść nowatorskie badania opisywanych materiałów.* Po spisie literatury doktorant przedstawił tzw. przebieg badań stanowiący pewnego rodzaju łącznik pomiędzy poszczególnymi publikacjami. Do rozprawy został dołączony przebieg kariery zawodowej (CV) doktoranta oraz cały jego dorobek naukowy.

W części teoretyczno-literaturowej doktorant, pokrótce omówił zasadę działania, podział oraz stan obecny ogniw litowych wraz z stosowanymi w nich materiałami. Magister Michał Świętosławski omówił także stan obecnej wiedzy na temat procesów zachodzących w ogniwach paliwowych wraz z rolą elektrolitu oraz materiałów elektrodowych w tych procesach. Spora część materiału została poświęcona porównaniu parametrów wybranych materiałów elektrodowych. *Nie widzę związku pomiędzy tytułem a zawartością tabeli 2 (str.18).*

*Moim zdaniem część teoretyczno-literaturowa rozprawy została potraktowana zbyt skrótowo.*

Pomimo powyższej uwagi, stwierdzam, że część literaturowa rozprawy została opracowana przez doktoranta merytorycznie dobrze. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału widać, że mgr Michał Świętosławski jest w tematyce ogniw litowych mocno zaangażowany. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są uzupełnieniem artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Są one niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, a więc stanowią integralną część rozprawy.

Część doświadczalną rozprawy otwiera publikacja nr 1 (Functional Materials Letters, 4(2011)135-138, IF 1,32), w której opisano używaną przez doktoranta preparatykę katodowego materiału  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  stosowanego w ogniwach litowo-jonowych. Otrzymywany był on metodą Pechiniego zol-żel w różnych warunkach eksperymentalnych. Optymalizacja procesu otrzymywania czystego, jednofazowego materiału  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  pozwoliła na formowanie materiału o pożądanej wielkości ziaren i morfologii. Zaproponowano jednoetapową metodę otrzymywania nanokompozytów C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . Ustalono także dla C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  i  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  zależności pomiędzy strukturą, morfologią i właściwościami elektrochemicznymi.

W publikacji nr 2 (Journal of Nanomaterials 2014, IF=1,63) została zaproponowana metoda otrzymywania nanokompozytów elektrodowych C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  o pożądanych właściwościach elektrodowych. Została ona opracowana z wykorzystaniem m.in. patentów opracowanych w Zespole Technologii Materiałów i Nanomateriałów Wydziału Chemii UJ. *Z trzech wymienionych w opisie rozprawy patentów, w artykule jest zacytowany tylko jeden (US 2011151112). Uważam, że w celu umożliwienia recenzentowi pełniejszej oceny opracowanej przez doktoranta technologii, należałoby jednak przynajmniej w załączonym opisie rozprawy zacytować wszystkie trzy patenty z podaniem ich autorów.* Badania optymalizacyjne były prowadzone z wykorzystaniem naturalnego nośnika ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), na którym warstwa węglowa była otrzymywana z trzech różnych prekursorów polimerowych. Najlepszym okazał się poli(N-winyloformamid) z dodatkiem kwasu piromelitowego (MPNVF). Otrzymana warstwa węglowa posiadała nanometrowe pory umożliwiające transport jonów litowych w otrzymanym materiale elektrodowym. W metodzie tej łatwo jest powiększyć skalę otrzymywania preparatu. Wykazano, że warstwa węglowa otrzymana z prekursora MPNVF posiada najlepsze właściwości elektrochemiczne, w tym najwyższe przewodnictwo wraz z optymalną morfologią. Materiał ten może mieć zastosowanie w ładowalnych ogniwach litowych.

W publikacji nr 3 (Solid State Ionics, 251(2013)47-50, IF=2,564) zostały przedstawione wyniki badań dotyczące działania wybranych kompozytów C/ $\text{LiFePO}_4$ . Kompozyt ten został wybrany jako materiał wzorcowy ze względu na poznane i opisane właściwości elektrochemiczne oraz podobieństwo strukturalne do  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . Ustalono eksperymentalnie, że wytworzona z poli(N-winyloformamidu) warstwa węglowa ma bardzo dobre właściwości i wykazano pozytywny wpływ dodatku kwasu piromelitowego na stabilność tej warstwy oraz jej reorganizację podczas cykli ładowanie/rozładowanie ogniwa. W ramach tych badań został opracowany model porządkowania warstwy węglowej w pracujących materiałach katodowych C/ $\text{LiFePO}_4$  i C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ .

W publikacjach nr 4 (ECS Transaction 41 (2012) 129-137) i nr 5, monografia w "Composites and Their Properties", Wyd. InTech, 2012 [rozdz.4 pt. „C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  nanocomposite cathode material for Li-ion batteries”,]) został opisany proces otrzymywania nanokompozytów C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  oraz porównano elektrochemiczne i strukturalne właściwości z innymi nanokompozytami otrzymanymi w jednoetapowym procesie. Podsumowano

wcześniejsze wyniki badań nad nanokompozytami C/Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> oraz wykazano wpływ temperatury obróbki żelowego prekursora na wielkość i kształt ziaren otrzymywanego materiału oraz jego właściwości elektrochemiczne.

Publikacja nr 6 (Solid State Ionics, 262 (2013)98-101, IF=2,564) została poświęcona badaniom wykazującym stabilność nanomateriałów Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> i nanokompozytów C/Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> przy różnych stanach naładowania w elektrolicie składającym się z mieszaniny EC i DMC z dodatkiem LiPF<sub>6</sub>. Pomiar DSC (differential scanning calorimetry) wykazały, że powłoka węglowa prawdopodobnie oddziałuje z elektrolitem z niewielkim efektem egzotermicznym, który ulega zmniejszeniu w trakcie „pracy” elektrody. Określony został proces aktywacji ogniwa podczas pierwszego cyklu oraz jego wpływ na elektrochemiczne właściwości warstwy.

Publikacja nr 7 (Journal of Power Sources, 244(2013)510-514, IF=4,908) oraz praca nr 8 (Solid State Ionics 236(2014)99-102, IF=2,564) zawierają wyniki badań otrzymanych z wykorzystaniem metody XRD. Wykazano zmiany w Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>, które są związane z dystorsją Jahn'a-Teller'a i okazały się nieodwracalne. Ze względu na zmiany strukturalne w ortokrzemianie litowo-manganowym w czasie procesu ładowanie/rozładowanie przy jednoczesnym zachowaniu na początku cyklizacji zadowalającej pojemności, zbadano właściwości elektrochemiczne kompozytu C/Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> podczas pierwszych cykli. Wykorzystując metodę EIS został wyznaczony współczynnik dyfuzji jonów litu w krystalicznym i amorficznym krzemianie litowo-manganowym przy różnych stanach naładowania elektrody. *Jak można wytłumaczyć zmiany wartości współczynników dyfuzji jonów litu w materiale elektrodowym podczas procesów ładowania i rozładowania ogniwa?* W czasie pierwszego rozładowania przy niskiej wartości prądu (0,02C) zaobserwowano niewielki wzrost pojemności materiału przekraczający teoretyczną pojemność. Wykazano także, że przewodnictwo elektryczne tego materiału rośnie wraz ze stopniem amorfizacji układu. Przedstawione zostały także wyniki uzyskane podczas procesu ładowania/rozładowania dotyczące korelacji szybkości degradacji struktury krystalicznej i niszczenia dalekozasięgowego uporządkowania w materiale ze zmianami natężenia prądu. Wykazano, że podczas ładowania tylko część ładunku jest wykorzystana na właściwą reakcję elektrochemiczną. Nadmiar ładunku jest zużywana na amorfizację oraz pasywację materiału elektrodowego.

W publikacji nr 9 ( Functional Material Letters, w druku, IF=1,317) przedstawiono wyniki prac nad innym materiałem elektrodowym - Li<sub>2</sub>MnCoO<sub>4</sub> (krzemianem litowo-kobaltowym). Opisano metodę syntezy tego materiału wraz z analizą termiczną dekompozycji żelowego jego prekursora. Wykazano, że krzemian litowo-kobaltowy w porównaniu z ortokrzemianem litowo-manganowym wykazuje lepszą stabilność termiczną w silnie utleniającej atmosferze. Natomiast ortokrzemian litowo-manganowy wykazuje wysoką stabilność w warunkach redukcyjnych. Osiągnięciem jest wyznaczenie przewodnictwa elektrycznego Li<sub>2</sub>MnCoO<sub>4</sub> w warunkach równowagi termodynamicznej. Ponadto autorzy jako pierwsi zmierzili i rozróżnili właściwości elektryczne dwóch odmian polimorficznych β i γ wraz z wyznaczeniem energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego tych dwóch odmian.

Jak nadmieniał doktorant w załączonym opisie rozprawy, prace nad elektrochemicznymi właściwościami Li<sub>2</sub>MnCoO<sub>4</sub> oraz C/ Li<sub>2</sub>MnCoO<sub>4</sub> są w dalszym ciągu kontynuowane i są przygotowywane następne publikacje.

Podsumowując praca została napisana poprawnie, dobrze opracowana edytorsko i graficznie. Nie znalazłem w pracy istotnych większych usterek, a powyższe uwagi nie mają wpływu na moją pozytywną opinię o pracy.

Reasumując magister Michał Świętosławski przedstawił bardzo wartościową, stanowiącą całość pracę, w której teoria i eksperyment wynikające z badań podstawowych mają szansę być aplikowane w ogniwach litowych. Ponadto dużą zaletą pracy jest

zastosowanie w eksperymencie wielu uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów. Daje to świadectwo o doświadczeniu i dużym zaangażowaniu doktoranta w badanej tematyce. O oryginalności wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w 9 artykułach, z czego 7 zostało zamieszczonych w bardzo dobrych i dobrych czasopismach naukowych jak np. Journal Power Sources czy Solid State Ionics. Należy też podkreślić, że wszystkie prezentowane w rozprawie prace powstały samodzielnie w pracowni naukowej kierowanej przez profesora Romana Dziembaję co świadczy o jej wszechstronności i samowystarczalności oraz wiedzy i dużym doświadczeniu Zespołu w zakresie ogniw litowych i materiałów elektrodowych.

Magister Michał Świętosławski przedstawił się jako doświadczony eksperymentator, umiejący wybrać odpowiednią metodę badawczą, zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Ponadto dużą zaletą pracy jest zastosowanie w eksperymencie wielu uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów. Szerokie spektrum zastosowanych w badaniach metod pomiarowych świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu doktorantka do postawionego problemu badawczego. Doktorant zastosował szeroki wachlarz nowoczesnych metod i technik jak np. analiza termiczna (EGA/-TGA,/DTG/SDTA), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i transmisyjna (TEM) połączona ze spektroskopią rentgenowską z dyspersją energii (EDS), spektroskopia w podczerwieni i Ramana, dyfraktometria rentgenowska (XRD) oraz spektroskopia fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem X (XPS). Do badania właściwości elektrochemicznych materiałów wykorzystano m.in. pomiary przewodnictwa elektrycznego (EC), woltoamperometrię cykliczną (CV), elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS). Chciałbym też dodać, że szerokie spektrum zastosowanych technik pomiarowych świadczy nie tylko o wszechstronności eksperymentatora i jego solidnym przygotowaniu do pracy w nowoczesnym laboratorium, ale także o wysokim poziomie naukowym Pracowni, w której doktorant wykonywał swoje eksperymenty.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska magistra Michała Świętosławskiego w pełni spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wnioskuje do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie magistra Michała Świętosławskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę, że rezultaty zawarte w recenzowanej rozprawie są bardzo wartościowe oraz innowacyjne, występuję o wyróżnienie pracy. Uzyskane rezultaty w ramach rozprawy doktorskiej dotyczą nowych materiałów elektrodowych do ogniw litowo-jonowych i stanowią znaczny wkład w światowe badania nad rozwojem akumulatorów litowych. O naukowej wartości pracy świadczy, że wyniki rozprawy znajdują się w 9 artykułach naukowych, z czego 7 zostało umieszczonych w czasopismach o międzynarodowym obiegu (IF  $\approx$  17). Pomimo, że są to prace zespołowe, Michał Świętosławski w czerech z nich jest autorem na pierwszym miejscu, a w pozostałych na drugim. Świadczy to o dużym wkładzie naukowo-eksperymentalnym doktoranta w te artykuły.

