

Prof. dr hab. Jerzy Garbarczyk  
Wydział Fizyki  
Politechnika Warszawska

Warszawa 30 lipca 2014

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Michała Świętosławskiego  
pt. „Nanokompozytowe polikrzemianowe materiały katodowe dla nowej generacji  
akumulatorów litowych”**

Rozprawa doktorska mgr. Michała Świętosławskiego wpisuje się w nurt szeroko prowadzonych obecnie w wielu ośrodkach światowych badań, mających na celu znalezienie optymalnych materiałów do ładowalnych baterii litowych, z którymi mamy do czynienia w różnych obszarach naszej aktywności. Optymalny materiał oznacza w tym przypadku materiał, który równocześnie (w miarę możliwości) spełnia wyśrubowane kryteria techniczne, ekonomiczne i ekologiczne.

Recenzowana rozprawa dotyczy materiałów katodowych, a konkretnie nanokompozytów złożonych z węgla i polikrzemianów o określonym składzie (będących materiałami aktywnymi katod). Polikrzemiany, które badał Autor rozprawy to związki o wzorach chemicznych  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  lub  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ . Na związki tego typu po raz pierwszy zwrócił uwagę prof. Josh Thomas wraz ze swoimi współpracownikami z Uniwersytetu w Uppsali. Pierwszy badany przez tę grupę krzemian o składzie  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  jest strukturalnym analogiem fosfo-oliwinu  $\text{LiFePO}_4$  – materiału katodowego numer 1 w ostatnich latach. Wspólną cechą wspomnianych wyżej materiałów aktywnych jest ich bardzo niska przewodność elektryczna, co jest poważną barierą uniemożliwiającą bezpośrednie zastosowanie w bateriach, pomimo spełnienia innych istotnych warunków (takich, jak niska cena, stabilność termiczna i elektrochemiczna oraz brak negatywnego wpływu na środowisko naturalne). Problem ten rozwiązuje się poprzez otrzymywanie kompozytów danego materiału aktywnego z węglem w różnych postaciach. Ponieważ dąży się do tego aby ziarna kompozytu były rozmiarów nanometrycznych, stąd termin - „nanokompozyty”.

Praca mgr. Michała Świętosławskiego była finansowana przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej w ramach programu Międzynarodowe Projekty Doktoranckie (z funduszy PO-IG). Warto o tym wspomnieć, gdyż świadczy to tym, że tematyka pracy została uznana przez recenzentów Fundacji za priorytetową i mającą wpływ na rozwój nowoczesnych technologii oraz na wzmocnienie potencjału kadrowego nauki w kraju.

Opiniowana rozprawa doktorska została przygotowana zgodnie z nowymi przepisami, w myśl których oprócz głównego promotora – w tym przypadku Pana prof. dr hab. Romana Dziembaja, występuje promotor pomocniczy – dr Marcin Molenda, młody, dobrze się zapowiadający pracownik naukowy. Istotnym *novum* rozprawy jest fakt, że wyniki badań przedstawione są w formie załączonych publikacji naukowych, co jest dozwolone przez Ustawę o stopniach naukowych z 14 marca 2003 roku i późniejsze Rozporządzenie MNiSW z 22 września 2011 roku.

Rozprawa doktorska mgr. Świętosławskiego oparta jest na 9 publikacjach, które ukazały się w okresie 2011-2014. Trzy prace zostały opublikowane w *Solid State Ionics* (5-letni impact factor IF=2.56), jedna praca - w *Journal of Power Sources* (IF=4.91), dwie - w *Functional Material Letters* (IF=1.32), jedna - w *Journal of Nanomaterials* (IF=1.63) i jedna - w *ECS Transaction* (materiał pokonferencyjny 220<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society). Komplet prac dopełnia 20-stronicowy rozdział w monografii pt. *Composites and their Properties* wydanej przez wydawnictwo *InTech*.

Wymienione wyżej publikacje poprzedzone są 34-stronicowym wstępem w języku polskim, w którym Autor rozprawy przedstawia: motywację do podjęcia swoich badań, cel rozprawy, główne zagadnienia związane z akumulatorami litowymi, syntetyczny przegląd elektrolitów oraz materiałów katodowych i anodowych stosowanych w tego typu akumulatorach a także opisuje zagadnienie kompozytów elektrodowych. Na końcu tego wstępu, który spełnia też funkcję przewodnika po publikacjach, Autor zwięźle podsumowuje wyniki swoich badań.

Ta część rozprawy daje recenzentowi szansę oceny, jak Doktorant posługuje się polską terminologią naukową, w jaki sposób formułuje wnioski naukowe w rodzimym języku i czy jest na bieżąco z literaturą naukową. Po zapoznaniu się ze wstępem mogę z przekonaniem stwierdzić, że Autor dogłębnie poznał zagadnienia związane z fizykochemią materiałów stosowanych w elektrochemicznych ogniwach litowych nowej generacji (133 pozycje literaturowe). Nieobce mu są także zagadnienia technologiczne i ekonomiczne dotyczące tych ogniw. Tekst jest przedstawiony bardzo klarownie i bez większych usterek językowych i edytorskich (niezręczny jest termin „siła pędna procesu rozładowania” na str. 7, podpis pod rys. 3 wymaga, moim zdaniem, uzupełnienia, są też inne drobne potknięcia).

Nie kwestionując formalnej poprawności przedstawienia rozprawy doktorskiej w postaci pliku publikacji mam osobiście mieszane odczucia co do takiej formy jej prezentacji. Po pierwsze, wyniki badań zostały już opublikowane w dobrych i bardzo dobrych (jak w tym przypadku) czasopismach, a zatem recenzent jest w zasadzie zwolniony z obowiązku ich merytorycznej oceny, ponieważ zrobili to za niego recenzenci tych czasopism. Po drugie, prace są zespołowe (od 4 do 7 współautorów) i przed recenzentem staje niełatwe zadanie wyodrębnienia indywidualnego wkładu Doktoranta. Pomocne są tu oświadczenia współautorów oraz oświadczenie samego Doktoranta, który na str. 128 podaje listę zadań (prac) za które był „odpowiedzialny”. Wydaje mi się, że byłoby lepiej, aby Autor napisał

wprost co zrobić osobiście. Z deklaracji tej dowiadujemy się, że mgr Świętochowski przeprowadzał syntezę materiałów aktywnych, przygotowywał nanokopozyty z węglem oraz opracował wyniki pomiarów: termograwimetrycznych (TG), rentgenograficznych (XRD), elektrochemicznych (EC), mikroskopowych (TEM), woltametrycznych (CV) oraz impedancyjnych (IS). Ponadto, co jest istotne, przygotowywał wraz ze swoimi promotorami teksty manuskryptów i brał udział w opracowaniu koncepcji większości przedstawionych publikacji.

Należy podkreślić, że mgr Świętosławski jest pierwszym autorem pracy opublikowanej w *Journal of Power Sources*, czasopiśmie które ma najwyższy *impact factor* (4.91) ze wszystkich pism, w których opublikowano wyniki rozprawy. Jest on również pierwszym autorem w trzech innych pracach z listy i drugim autorem w pozostałych pracach.

Kwestia indywidualnego i poważnego wkładu pracy mgr. Michała Świętosławskiego w przygotowanie załączonych publikacji jest zatem wyjaśniona i można z przekonaniem uznać, że jest On ich kluczowym współautorem.

Chciałbym przy okazji wspomnieć, że w roku 2013, będąc na dużej międzynarodowej konferencji w Kioto – poświęconej Jonice Ciała Stałego (ISSSI-19) miałem, dosyć przypadkowo, okazję wysłuchać ustnej prezentacji mgr. Michała Świętosławskiego, skierowanej do licznego grona specjalistów z całego świata. Odniosłem wówczas bardzo pozytywne wrażenia z tego referatu.

Przechodząc do kwestii szczegółowych należy zauważyć, że na 9 z załączonych publikacji, 6 dotyczy kompozytów opartych na związku  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , jedna dotyczy związku  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  a dwie prace mają nieco ogólniejszy charakter, ponieważ kładzie się w nich nacisk na samą metodę otrzymywania kompozytów opartych, w przypadku tych prac, na wzorcowym materiale  $\text{LiFePO}_4$  oraz neutralnym elektrochemicznie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Procedura otrzymywania kompozytów z węglem odgrywa w rozprawie mgr. Świętosławskiego bardzo istotną rolę. Głównym współautorem tej opatentowanej w kraju i za granicą metody był promotor pomocniczy – dr Marcin Molenda.

Jak już wspomniałem, Autor rozprawy sam przygotowywał próbki materiałów aktywnych do swoich badań. Stosował metodę opartą na procesie zol-żel, która zapewnia między innymi dobrą homogeniczność produktu oraz możliwość kontroli rozmiaru ziaren krystalicznych. Osuszony żel był kalcynowany w celu otrzymania finalnego produktu. Przebiegające na tym etapie syntezy procesy były monitorowane metodami analizy termograwimetrycznej (TG, DTG), termicznej analizy różnicowej (DTA) oraz analizy gazów (EGA). Struktura krystaliczna (grupa przestrzenna  $\text{Pm}\bar{n}2$ ) i skład fazowy otrzymanych próbek, który w pewnym stopniu zależał od temperatury kalcynacji, był badany przez Doktoranta metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Oszacowany z poszerzenia refleksów braggowskich średni rozmiar nanokrystalitów wynosił około 20 nm.

W celu przeprowadzenia badań elektrochemicznych Autor rozprawy musiał wykonać kompozyty otrzymanych materiałów aktywnych z węglem ( $C/Li_2MnSiO_4$ ). Jak już wspominałem, skorzystał tu z opatentowanej technologii preparatyki warstw węglowych na materiałach proszkowych - opracowanej w Zespole Technologii Materiałów i Nanomateriałów Wydziału Chemii UJ. Ważnym etapem optymalizacji formowania kompozytów w tej metodzie jest wybór polimerowego prekursora węgla. Na podstawie badań (prace 2, 4) stwierdzono, że najlepsze właściwości posiada warstwa węglowa otrzymana z prekursora MPNVF, co jest akronimem poli(N-winyloformamidu) PNVF z dodatkiem kwasu piromelitowego PMA).

W publikacjach: 3, 4, 5, 7 a zwłaszcza 6 (Fig.2) znajdujemy bardzo efektowne mikrofotografie nanokrystalitów  $Li_2MnSiO_4$  pokrytych cienką warstwą amorficznego węgla. Obrazy te otrzymano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Dowodzą one mistrzostwa technologicznego osiągniętego przy syntezie nanokompozytów oraz umiejętnego posługiwania się wysokorozdzielczą mikroskopią elektronową.

Bardzo istotną częścią pracy doktorskiej są badania elektrochemiczne, w ramach których Autor przedstawia krzywe ładowania i rozładowania oraz zależności pojemności elektrochemicznej w funkcji cykli ładowania-rozładowania ogniwa.

W publikacji 6 przedstawiono wyniki badań wskazujących na wysoką stabilność otrzymanych nanokompozytów względem standardowego elektrolitu stosowanego w bateriach litowych (1M  $LiPF_6$  w EC:DMC). Zaobserwowano przy tym proces aktywacji warstwy węglowej w pierwszym cyklu pracy ogniwa, polegający na jej reorganizacji do stanu o większym uporządkowaniu.

W publikacji 7 opisano natomiast efekt nieodwracalnej amorfizacji krzemianu litowo-manganowego, wywołanej reakcjami elektrochemicznymi podczas pierwszym cyklu ładowania ogniwa i wspomaganej efektem Jahna-Tellera. Co ciekawe, procesy te nie spowodowały degradacji ogniwa lecz przeciwnie, spowodowały polepszenie się właściwości elektrycznych materiału katodowego.

Przeglądając publikacje 7 i 8 szczególnie zainteresowały mnie potencjostatyczne pomiary impedancyjne (EIS), wykonane podczas pracy półogniwa z katodą  $C/Li_2MnSiO_4$  w różnych stadiach naładowania lub rozładowania (publikacje 7 i 8 z listy). Autor monitorując widma impedancyjne układu w zależności od napięcia elektrycznego (OCP), dopasował do nich elektryczne obwody zastępcze. Na tej podstawie zaproponował przebieg procesów deinterkalacji lub interkalacji zachodzących w materiale katodowym podczas ładowania lub rozładowania ogniwa.

Innym rezultatem wynikającym z ilościowej analizy diagramów impedancyjnych było wyznaczenie współczynników dyfuzji jonów litu w polikrystalicznym i amorficznym

krzemianie litowo-manganowym (publikacja 7). Takie wyznaczenie (oszacowanie) wymaga jednak pewnego wyjaśnienia i komentarza, czego nie znalazłem w rozprawie. Spodziewam się zatem, że Autor ustosunkuje się do tej kwestii podczas publicznej obrony.

Jak już wspominałem, krzemianowi litowo-kobaltowemu  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  – poświęcona jest jedna praca (nr 9). Materiał został również przygotowany z wykorzystaniem metody zol-żel. Badania przy użyciu mikroskopii TEM ujawniają ziarna o wielkości kilkuset nm. Autor stwierdził bardzo wysoką stabilność termiczną tego krzemianu w atmosferze utleniającej, co odróżnia ten związek od krzemianu litowo-manganowego. Po raz pierwszy przeprowadził pomiary przewodności elektrycznej polimorficznych odmian  $\beta$  i  $\gamma$  –  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  oraz wyznaczył wartości efektywnych energii aktywacji przewodnictwa w zakresie od 770 do 850°C dla fazy  $\beta$  i do 900°C dla fazy  $\gamma$ . Nawet w tych wysokich temperaturach przewodnictwo elektryczne jest niskie (poniżej  $10^{-5}$  S/cm), co uzasadnia potrzebę dalszych badań na kompozytach tego krzemianu z węglem. Przy okazji uważam, że ekstrapolowanie (w publikacji 9) przewodności fazy  $\gamma$  do temperatury pokojowej, co daje wartość  $10^{-45}$  S/cm (!), jest nieporozumieniem.

Do głównych osiągnięć tej bardzo dobrej pracy doktorskiej zaliczyłbym:

- 1) opracowanie metody otrzymywania, chemicznie czystych, polikrzemianowych nanomateriałów  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  i  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  oraz opartych na nich nanokompozytów z węglem.
- 2) opracowanie i weryfikację modelu porządkowania warstwy węglowej w pracującym materiale katodowym oraz określenie optymalnego składu i morfologii kompozytów
- 3) wyznaczenie współczynników dyfuzji jonów litu w polikrystalicznym i amorficznym krzemianie litowo-manganowym
- 4) zbadanie właściwości elektrycznych polikrystalicznego krzemianu litowo-kobaltowego w wysokich temperaturach (700-900°C).

Reasumując, nie mam cienia wątpliwości, że rozprawa doktorska mgr. Michała Świętosławskiego spełnia wszystkie kryteria stawiane pracom doktorskim, przewidziane przez art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych (z późniejszymi zmianami) i stawiam wniosek o dopuszczenie Autora rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie chciałbym zaproponować wyróżnienie pracy mgr. Michała Świętosławskiego, o ile spełnione będą wszystkie inne warunki postawione przez Radę Wydziału Chemii UJ. Ze swej strony uważam, że kluczowe współautorstwo w dziewięciu publikacjach, w tym w siedmiu z „listy filadelfijskiej” jest silnym argumentem przemawiającym za tym, że prace te znalazły uznanie w międzynarodowym środowisku naukowym. Godnym podkreślenia jest 14 prezentacji wyników pracy doktorskiej na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych (w tym 6 referatów i 8 plakatów). Znaczący jest także udział doktoranta w projektach badawczych, a zwłaszcza w projekcie finansowanym przez Fundację na Rzecz

Nauki Polskiej, o czym już wspomniałem wyżej. Nieczęsto się zdarza, aby doktorant miał tak znaczny dorobek naukowy, jak mgr Michał Świątosławski a to uzasadnia propozycję wyróżnienia jego pracy doktorskiej.

Jerzy Garbarczyk

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jerzy Garbarczyk', with a long horizontal flourish extending to the right.