

ZAŁĄCZNIK 2

AUTOREFERAT



dr Marcin Molenda

**Zakład Technologii Chemicznej
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie**

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ A: INFORMACJE O PRZEBIEGU KARIERY NAUKOWEJ HABILITANTA	Z2 - 3
A.1. Dane osobowe	Z2 - 3
A.2. Wykształcenie, dyplomy i stopnie naukowe	Z2- 3
A.3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	Z2 - 4
CZĘŚĆ B: WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.)	Z2 - 5
B.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	Z2 - 5
B.2. Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	Z2- 5
B.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania	Z2 - 10
B.4. Podsumowanie – najważniejsze osiągnięcia i elementy nowości naukowej	Z2 - 25
CZĘŚĆ C: OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH	Z2 - 26
C.1. Publikacje naukowe oraz patenty i zgłoszenia patentowe	Z2 - 27
C.2. Skrócona analiza bibliometryczna	Z2 - 28
C.3. Projekty badawcze i badawczo-rozwojowe	Z2 - 29
C.4. Nagrody wynikające z prowadzonej działalności zawodowej	Z2 - 29
C.5. Prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych	Z2 - 30
CZĘŚĆ D: PODSUMOWANIE NAJWAŻNIEJSZYCH ASPEKTÓW DZIAŁALNOŚCI DYDAKTYCZNEJ, ORGANIZACYJNEJ I EKSPERCKIEJ	Z2 - 31
D.1. Działalność dydaktyczna	Z2 - 31
D.2. Działalność organizacyjna	Z2 - 31
D.3. Działalność ekspercka	Z2 - 32

CZĘŚĆ A: INFORMACJE O PRZEBIEGU KARIERY NAUKOWEJ HABILITANTA

A.1. DANE OSOBOWE

Imię i nazwisko:	Marcin MOLEND
Data i miejsce urodzenia:	28.08.1975, Kraków
Stan cywilny:	żonaty
Adres zamieszkania:	ul. Borowinowa 51/27, 30-698 Kraków
Adres do korespondencji:	ul. Borowinowa 51/27, 30-698 Kraków
Nr telefonu komórkowego:	602 435331
Nr telefonu służbowego:	12 6632280
Nr faksu służbowego:	12 6340515
E-mail:	molendam@chemia.uj.edu.pl
Miejsce pracy:	Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii Zakład Technologii Chemicznej ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
Stanowisko:	Adiunkt

A.2. WYKSZTAŁCENIE, DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

Doktorat:	2003 r.	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii Rozprawa doktorska pt. „Charakteryzacja spinelu manganowego $Li_{1+\delta}Mn_{2-\delta}O_4$ otrzymanego metodą zol-żel w porównaniu z materiałami otrzymanymi metodą standardową” Promotor: Prof. dr hab. Roman Dziembaj Praca wyróżniona przez Radę Wydziału Chemii UJ
doktor nauk chemicznych		
Wyższe:	1999 r.	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii Praca magisterska pt. „Charakterystyka właściwości fizykochemicznych niestechiometrycznego spinelu manganowego $Li_{1-x}Mn_2O_4$ ” Promotor: Prof. dr hab. Roman Dziembaj
magister chemii		

Średnie:	1994 r.	V Liceum Ogólnokształcące im. A. Witkowskiego w Krakowie <i>profil matematyczno-fizyczno-chemiczny UJ</i>
Podstawowe:	1990 r.	Szkoła Podstawowa nr 12 im. J. Korczaka w Krakowie

A.3. INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

Adiunkt:	od 2006 r.	Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Asystent:	2003–2006 r.	Zakład Technologii Chemicznej, Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Studia doktoranckie:	1999–2003 r.	Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie kierunek chemia

CZĘŚĆ B: WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART. 16 UST. 2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003 R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ. U. NR 65, POZ. 595 ZE ZM.)

Podstawą postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl 21 prac, składający się z 18 publikacji (H1–H15 i H17–H19) indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR), jednego rozdziału w monografii (H16) oraz 2 patentów (H20 i H21), opublikowanych w latach 2005-2015.

B.1. TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

„Od nanostrukturalnych materiałów do nanokompozytów elektrodowych Li-ion z samoorganizującymi się, przewodzącymi warstwami węglowymi”

B.2. PRACE WCHODZĄCE W SKŁAD OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Nr	Publikacja	IF wg bazy JCR		Pkt. MNiSW (lista A)	Udział w pracy /%
		z roku wydania	5-cio letni		
H1	<p>M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, L.M. Proniewicz: “Changes in local structure of lithium manganese spinels (Li:Mn=1:2) characterised by XRD, DSC, TGA, IR and Raman spectroscopy” J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 1761-1768</p> <p><i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, synteza materiałów, wykonanie badań TGA, DSC i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, zaproponowanie modelu przemiany fazowej, przygotowanie manuskryptu.</i></p>	1,410	1,635	25	70
H2	<p>M. Molenda, R. Dziembaj, D. Majda, M. Dudek: “Synthesis and characterisation of sulphided lithium manganese spinels $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ prepared by sol-gel method” Solid State Ionics 176 (2005) 1705-1709</p> <p><i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, synteza materiałów, wykonanie badań DSC i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i></p>	1,571	2,397	30	70
H3	<p>M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, W. Łasocho, L.M. Proniewicz: “Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels”</p>	1,164	1,635	25	60

	J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1347-1350				
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, synteza materiałów, wykonanie badań DSC i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i>				
H4	R. Dziembaj, M. Molenda : “Thermal induced changes in crystal structure and electronic states of Li-ion cathode materials based on Li-Mn-O-S system” J. Therm. Anal. Cal. 88 (2007) 189-192	1,483	1,908	25	80
	<i>Deklarowany udział własny: współpracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, synteza materiałów, wykonanie badań TGA, DSC i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i>				
H5	M. Molenda , R. Dziembaj, E. Podstawka, L.M. Proniewicz, Z. Piwowarska: “An attempt to improve electrical conductivity of the pyrolysed Carbon-LiMn ₂ O _{4-y} S _y (0 ≤ y ≤ 0.5) composites” J. Power Sources 174 (2007) 613-618	2,809	5,257	45	60
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, opracowanie metody syntezy materiałów kompozytowych i synteza materiałów, wykonanie badań TGA i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i>				
H6	M. Molenda , R. Dziembaj, Z. Piwowarska, M. Drozdek: “Electrochemical properties of C/LiMn ₂ O _{4-y} S _y (0 ≤ y ≤ 0.1) composite cathode materials” Solid State Ionics 179 (2008) 88-92	2,425	2,397	30	75
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, opracowanie metody syntezy materiałów kompozytowych, wykonanie badań TGA i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i>				
H7	M. Molenda* , M. Bakierska, D. Majda, M. Świętosławski, R. Dziembaj: “Structural and electrochemical characterization of sulphur-doped lithium manganese spinel cathode materials for lithium ion batteries” Solid State Ionics 272 (2015) 127–132	2,112	2,397	30	60
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, współprzygotowanie manuskryptu, korekta manuskryptu.</i>				
H8	M. Molenda , R. Dziembaj, Z. Piwowarska, M. Drozdek: “A new method of coating of powdered supports with conductive carbon films” J. Therm. Anal. Cal. 88 (2007) 503-506	1,483	1,908	25	70
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, opracowanie metody syntezy przewodzących warstw węglowych, wykonanie badań TGA i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i>				
H9	M. Molenda , R. Dziembaj, M. Drozdek, E. Podstawka, L.M. Proniewicz: “Direct Preparation of Conductive Carbon Layer (CCL) on	2,425	2,397	30	60

	<i>Alumina as a Model System for Direct Preparation of Carbon Coated Particles of the Composite Li-Ion Electrodes</i> Solid State Ionics 179 (2008) 197-201				
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, opracowanie metody syntezy przewodzących warstw węglowych, wykonanie badań TGA, DSC i EC, analiza i opracowanie oraz interpretacja i korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu.</i>				
H10	M. Molenda* , A. Chojnacka, P. Natkański, E. Podstawka-Proniewicz, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj: “Pyrolytic carbons derived from water soluble polymers” J. Therm. Anal. Cal. 133 (2013) 329-334	2,206	1,908	25	50
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, współprzygotowanie manuskryptu, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H11	M. Molenda* : “Carbon electrode composites for Li-ion batteries prepared from polymer precursors” Functional Materials Letters 4 (2011) 129-134	0,724	1,461	25	100
H12	M. Molenda* , M. Świątosławski, M. Drozdek, B. Dudek, R. Dziembaj: “Morphology and electrical conductivity of carbon nanocoatings prepared from pyrolysed polymers” Journal of Nanomaterials 2014 (2014) art. 103418	1,611	1,735	25	60
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja wyników badań RS, EC i N₂-BET, współprzygotowanie manuskryptu, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H13	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-A92	0,746	0,790	20	55
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, współprzygotowanie manuskryptu, korekta manuskryptu.</i>				
H14	M. Molenda* , M. Świątosławski, A. Milewska, M.M. Zaitz, A. Chojnacka, B. Dudek, R. Dziembaj: “Carbon nanocoatings for C/LiFePO ₄ composite cathode” Solid State Ionics 251 (2013) 47-50	2,112	2,397	30	50
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, korekta manuskryptu, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H15	M. Molenda* , M. Świątosławski, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj: “Synthesis and properties of Li ₂ MnSiO ₄ composite cathode material for safe Li-ion batteries” Functional Materials Letters 4 (2011) 135-138	0,724	1,461	25	60
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, wykonanie badań TGA, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, korekta manuskryptu,</i>				

	kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.				
H16	M. Molenda* , M. Świętosławski, R. Dziembaj: “C/Li ₂ MnSiO ₄ nanocomposite cathode material for Li-ion batteries” Rozdział 4 w monografii “Composites and Their Properties”, N. Hu (Ed.) InTech (2012) 61-80, ISBN-978-953-51-0711-8				70
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, przygotowanie manuskryptu wspólnie z M. Świętosławskim, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H17	M. Świętosławski, M. Molenda* , K. Furczoń, R. Dziembaj: “Nanocomposite C/Li ₂ MnSiO ₄ cathode material for lithium ion batteries” J. Power Sources 244 (2013) 510-514	5,211	5,257	45	55
	<i>Deklarowany udział własny: współopracowanie koncepcji pracy, opracowanie metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników, korekta manuskryptu, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H18	M. Molenda* , M. Świętosławski, A. Wach, D. Majda, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj: „Stability of C/Li ₂ MnSiO ₄ composite cathode material for Li-ion batteries towards LiPF ₆ based electrolyte” Solid State Ionics 262 (2014) 98-101	2,112	2,397	30	50
	<i>Deklarowany udział własny: opracowanie koncepcji pracy i metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja wyników badań XPS i DSC, współprzygotowanie manuskryptu, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H19	M. Świętosławski, M. Molenda* , M. Grabowska, A. Wach, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj: “Electrochemical impedance spectroscopy study of C/Li ₂ MnSiO ₄ composite cathode material at different states of charge” Solid State Ionics 263 (2014) 99-102	2,112	2,397	30	50
	<i>Deklarowany udział własny: współopracowanie koncepcji pracy, opracowanie metodyki badań, nadzór nad badaniami, analiza i interpretacja wyników badań, korekta manuskryptu, kierowanie projektem naukowym obejmującym badania opisane w tej pracy.</i>				
H20	M. Molenda , R. Dziembaj, A. Kochanowski, <u>E. Bortel</u> , M. Drozdek, Z. Piwowska: „Sposób wytwarzania przewodzących warstw węglowych na nośnikach proszkowych” Patent RP nr PAT.216549 B1 2008.08.19 prawo pierwszeństwa, 2014.04.30 udzielony i ogłoszony				70
	<i>Deklarowany udział własny: zaproponowanie i opracowanie koncepcji wynalazku, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników badań, przygotowanie tekstów opisów patentowych, obrona zgłoszeń patentowych przed urzędami patentowymi.</i>				
H21	M. Molenda , R. Dziembaj, A. Kochanowski, <u>E. Bortel</u> , M. Drozdek, Z. Piwowska: „Process for the preparation of conductive carbon layers on powdered supports” Patent USA nr US 8,846,135 B2 2014.09.30 udzielony i ogłoszony				70
	<i>Deklarowany udział własny: zaproponowanie i opracowanie koncepcji wynalazku, analiza i interpretacja oraz korelacja wyników badań, przygotowanie tekstów opisów patentowych, obrona zgłoszeń patentowych przed urzędami patentowymi.</i>				

* autor korespondencyjny

Parametry osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

- **Sumaryczny IF wg roku wydania dla publikacji z bazy JCR:** **34,440**
- Sumaryczny 5-cio letni IF dla publikacji z bazy JCR: **41,734**
- Suma punktów MNiSW (lista A): **520**

- **Średni[#] IF wg roku wydania dla publikacji z bazy JCR:** **1,913**
- Średni[#] 5-cio letni IF dla publikacji z bazy JCR: **2,319**
- Średnia[#] liczba punktów MNiSW (dla publikacji z bazy JCR): **28,9**

- **Średni deklarowany udział Habilitanta:** **64 %**

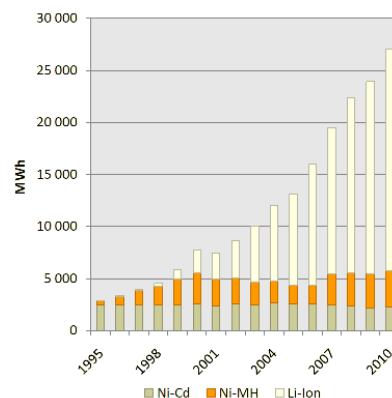
[#] - wartości średnie obliczono dla publikacji H1-H15 i H17-H19, bez uwzględnienia rozdziału w monografii H16 i patentów H20 i H21.

B.3. OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

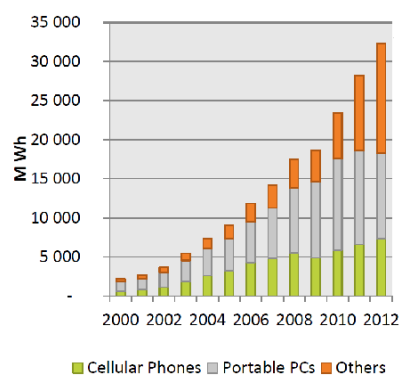
Wprowadzenie

Obserwowany w ostatniej dekadzie bardzo szybki rozwój technologiczny urządzeń elektroniki użytkowej (tj. telefony komórkowe, laptopy, itp.), jak również wzrost zainteresowania konsumentów pojazdami z napędem elektrycznym i hybrydowym (xEV) wymusza wzrost zapotrzebowania na urządzenia magazynujące energię elektryczną. Znajduje to odzwierciedlenie w światowym rynku sprzedaży akumulatorów dedykowanych powyższym zastosowaniom (Rys. 1). Wg raportu dotyczącego rynku akumulatorów opublikowanego w 2010 roku przez Avicenne Energy, od roku 2000 obserwuje się szybki wzrost ilości zmagazynowanej energii w urządzeniach, co przekłada się na wzrost ilości sprzedawanych akumulatorów, przy czym dominującą rolę w sprzedaży objęły akumulatory litowo-jonowe (*Li-ion*, *LIB*). W latach 2000-2012 (Rys. 2) zastosowanie *LIB* koncentrowało się głównie na urządzeniach elektroniki przenośnej. Jednakże od roku 2010 obserwuje się zmianę trendu związaną z dynamicznym rozwojem segmentów: pojazdów xEV, rowerów elektrycznych (*e-Bikes*) i narzędzi elektrycznych (*Power Tools*). Prognozy dotyczące światowego rynku akumulatorów *Li-ion* (Rys. 3), którego w roku 2012 wartość wyniosła blisko 12 mld USD, sugerują utrzymanie dynamicznego trendu wzrostowego (średnia roczna stopa zwrotu w latach 2012-2025 - *CAGR* na poziomie +12%) i dominującą rolę technologii *LIB* w powyższych segmentach zastosowań przez co najmniej najbliższą dekadę. Także nowe obszary zastosowań, takie jak stacjonarne magazyny o wysokiej mocy i energii (*Energy Storage Systems, ESS*) dla energetyki odnawialnej (fotowoltaika, energetyka wiatrowa) oraz energetyczne inteligentne sieci rozproszone (*Smart Grids*) będą sprzyjały dalszemu dynamicznemu rozwojowi rynku *LIB*.

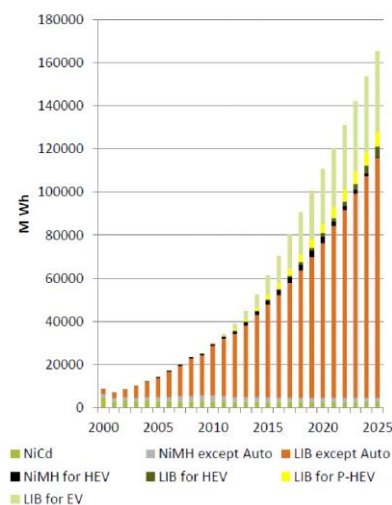
Popularność akumulatorów *LIB* jest wynikiem parametrów użytkowych jakie oferuje ta technologia



Rys. 1. Światowy rynek akumulatorów Ni-Cd, Ni-MH i Li-ion (Avicenne Energy, 2010)

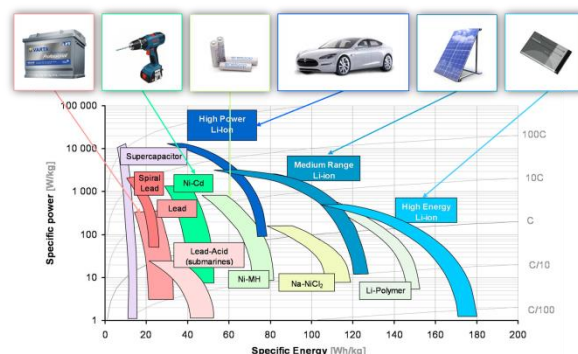


Rys. 2. Światowy rynek akumulatorów Li-ion (Avicenne Energy, 2013)



Rys. 3. Zapotrzebowanie na akumulatory Ni-Cd, Ni-MH i Li-ion (Avicenne Energy, 2013)

odbiorcy końcowemu, z których najważniejsze to wysoka gęstość zmagazynowanej energii (co przekłada się na małe gabaryty i niską masę urządzenia) i stosunkowo krótki czas ładowania akumulatora. Obecnie technologia ogniw *Li-ion* przewyższa parametrami użytkowymi wszystkie dostępne komercyjnie technologie magazynowania energii elektrycznej (Rys. 4).



Rys. 4. Diagram Ragone

Technologia odwracalnych ogniw litowych sięga początku lat 70-tych ubiegłego wieku¹, kiedy to opracowano pierwsze ogniwo wykorzystujące proces interkalacji litu w układzie $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{TiS}_2$. Niski potencjał pracy ogniwa wynoszący 2 V, stosunkowo niewielka pojemność oraz zastosowanie metalicznego litu jako anody, który w procesie ładowania tworzył krystaliczne dendryty powodujące wewnętrzne zwarcie, nie pozwoliły na skuteczną komercjalizację rozwiązania. Przełomem w technologii ogniw litowych (lata 80-te ubiegłego wieku) była koncepcja zastąpienia metalicznego litu materiałem interkalacyjnym – grafitem^{2,3,4}. Nowa technologia, nazwana „rocking chair” a później *Li-ion*, wymagała opracowania materiału katodowego, o wyższym potencjale względem litu, takim był warstwowy tlenek LiCoO_2 (LCO). Pierwsze, dostępne komercyjnie ogniwo *Li-ion* o wzorze $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}^+/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ wprowadziła do sprzedaży w roku 1991 firma Sony Co. Do chwili obecnej większość sprzedawanych ogniw *Li-ion* bazuje na układzie LCO lub układach pokrewnych typu $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), $\text{Li}(\text{Ni}_{0,85}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ (NCA)^{4,5}, które charakteryzują się pojemnością odwracalną $<180 \text{ mAh/g}$ przy potencjale 3,6–3,7 V. Toksyczność oraz wysoka cena związków kobaltu w połączeniu z ich wysoką reaktywnością względem elektrolitu (ryzyko zapłonu ogniwa – zjawisko *Thermal Runaway*) ograniczają zastosowanie tych układów w akumulatorach wysokiej mocy⁴. Niezmiernie ważnym jest podkreślenie aspektów bezpieczeństwa użytkowania i trwałości akumulatorów *Li-ion*, które bezpośrednio wynikają z chemii zastosowanych materiałów i znacząco wpływają na rezultaty ekonomiczne producentów ogniw (koszty wymiany wadliwych ogniw oraz odszkodowania za szkody powstałe w wyniku awarii ogniw). Poszukiwania nowych, bezpieczniejszych i tańszych materiałów katodowych doprowadziły do zaproponowania układów o budowie szkieletowej – spinelu LiMn_2O_4 (LMO)^{4,5,6,7} oraz związków typu LiMXO_4 (M=metal 3d, X=S, P, As, Mo, W)⁸, w szczególności LiFePO_4 (LFP).

¹ M.S. Whittingham, Science **192** (1976) 1126

² T. Nagaura, K. Tozawa, Progress in Batteries & Solar Cells **9** (1990) 209

³ J.-M. Tarascon, D. Guyomard, Electrochim. Acta **38(9)** (1993)1221

⁴ J.-M. Tarascon, M. Armand M, Nature **414** (2001) 359

⁵ M.S. Whittingham, Solid State Ionics **134** (2000) 169

⁶ C.S. Johnson, N. Li, J.T. Vaughey, S.A. Hackney, M.M. Thackeray, Electrochem. Commun. **7** (2005) 528

⁷ G.G. Amatucci, A. Du Pasquier, A. Blyr, T. Zheng, J.M. Tarascon, Electrochim. Acta **5** (1999) 255

⁸ A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. **144(4)** 1997 1188

Nietoksyczny spinel LiMn_2O_4 (LMO) krystalizujący w układzie regularnym (grupa $Fd3m$) pracuje przy napięciu 4 V i wykazuje pojemność rzędu 120-150 mAh/g. Charakteryzuje się stosunkowo wysoką reaktywnością względem elektrolitu, co jest spowodowane niestabilnością jonów manganu i w konsekwencji możliwością uwalniania tlenu ze struktury, zwłaszcza w stanie wysokiego stopnia naładowania ogniwa. Kolejnym ograniczeniem jest występowanie w pobliżu temperatury pokojowej przemiany fazowej ze struktury regularnej do rombowej^{9,10,11,12} powodujące segregację fazową materiału i w konsekwencji zmniejszenie odwracalnej pojemności i liczby cykli pracy ogniwa. Wspomnianą przemianę fazową można ograniczyć poprzez podstawienia metalami 3d lub litu w podsieci manganu^{13,14,15,16}, jednakże skutkuje to obniżeniem odwracalnej pojemności i zmianą charakterystyki elektrochemicznej ogniwa. Pomimo tych ograniczeń, niskie koszty materiału spowodowały, iż znalazł on zastosowanie w komercyjnych pakietach akumulatorowych do pojazdów typu *EV* i *e-Bike*.

Materiał LiFePO_4 (LFP) krystalizujący w układzie rombowym w strukturze oliwinu (grupa $Pnma$) pracuje przy napięciu 3,5 V i charakteryzuje się pojemnością teoretyczną wynoszącą 170 mAh/g. Jest tanim materiałem o wysokiej stabilności termicznej i chemicznej, co wynika z obecności w jego strukturze silnych wiązań kowalencyjnych w tetraedrze PO_4^{3-} . Przekłada się to na wysoki poziom bezpieczeństwa ogniwa oraz ich wysoką trwałość. Materiał LFP charakteryzuje się bardzo niskim przewodnictwem właściwym ($\sim 10^{-9}$ S/cm @RT) oraz specyficznymi jednokanałowymi drogami dyfuzji (kierunek [010]) dla jonów litu, co jest dużym ograniczeniem aplikacyjnym. Rozwiązaniem powyższych ograniczeń jest zmniejszenie rozmiarów ziaren materiału aktywnego LFP, co efektywnie skraca drogi dyfuzji jonów litu, oraz ich pokrycie nanowarstwą węgla (*carbon nanopainting*) i utworzenie nanokompozytu C/LFP^{17,18,19,20}. Opracowane metody wytwarzania nanokompozytów C/LFP w większości przypadków są procesami jednoetapowymi, tj. powłoka węglowa powstaje jednocześnie wraz z materiałem aktywnym LFP w warunkach procesowych będących kompromisem wynikającym z równoczesnego otrzymywania obu składników kompozytu. W efekcie brak jest możliwości kontroli morfologii materiału aktywnego LFP, determinującej jego parametry elektrochemiczne, oraz optymalizacji parametrów morfologicznych i elektrochemicznych powstającej warstwy węglowej. Z kolei etapowe metody wytwarzania nanokompozytów

⁹ J. Rodriguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, M. Hervieu, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 4660

¹⁰ A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai, J. Power Sources **81-82** (1999) 73

¹¹ G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodriguez-Carvajal, M. Hervieu, Electrochem. Solid-State Lett. **2** (1999) 6

¹² M. Molenda, R. Dziembaj, W. Łasocha, C. Rudowicz, L.M. Proniewicz, E. Podstawka, H. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. **45(6A)** (2006) 5132

¹³ D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodell, V. Massarotti, P. Mustarell, L. Linati, M.C. Mozzati, C.B. Azzoni, Sol. State Comm. **126** (2003) 169

¹⁴ R. Dziembaj, M. Molenda, J. Power Sources **119-121C** (2003) 121

¹⁵ K. Świerczek, J. Marzec, M. Marzec, J. Molenda, Solid State Ionics **157** (2003) 89

¹⁶ R. Dziembaj, M. Molenda, D. Majda, S. Walas, Solid State Ionics **157** (2003) 81

¹⁷ J.B. Goodenough, Y. Kim, Chemistry of Materials **22(3)** (2010) 587

¹⁸ M. Armand, J.-M. Tarascon, Nature **451** (2008) 652

¹⁹ J.K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, J. Solid State Electrochem. **12** (2008) 799

²⁰ G.T.K. Fey, T.L. Lu, F.Y. Wu, J. Solid State Electrochem. **12** (2008) 825

C/LFP, w którym powłoki węglowe otrzymywane są z kwasów karboksylowych²¹, polialkoholi²², żywic^{23, 24} lub cukrów²⁵, w procesie wykorzystują rozpuszczalniki organiczne. Parametry elektrochemiczne i ekonomiczne materiału C/LFP lokują jego aplikację w pojazdach typu xEV oraz magazynach energii ESS.

Układy krzemianowe typu Li_2MSiO_4 (M=Fe, Mn, Co, Ni) jako katodowe materiały insercyjne do ogniw *Li-ion* zostały po raz pierwszy zaproponowane przez grupę prof. Goodenough'a^{8,26}. Materiały te krystalizują w układzie rombowym w strukturze oliwinu (grupa *Pmn21*) analogicznej do układu LiFePO_4 i wykazują zdolność do odwracalnej wymiany dwóch jonów litu na jednostkę strukturalną, a w konsekwencji wymianę dwóch elektronów przez metal przejściowy. W efekcie charakteryzują się bardzo wysoką pojemnością teoretyczną sięgającą 333 mAh/g dla układu $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Obliczenia potencjału elektrochemicznego insercji/deinsercji jonów litu wskazują na dwuetapową reakcję^{27,28}: dla procesu dla $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ od 3,2V (dla Fe) do 4,1-4,4 V (dla Mn, Co, Ni) oraz dla $\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$ 4,5-5,2 V (dla Mn, Co, Ni). Wysoki potencjał deinsercji drugiego jonu litu stanowi poważne ograniczenie funkcjonalności, gdyż na chwilę obecną brak jest elektrolitów mogących pracować przy potencjale wyższym niż 4,8 V. Bardzo niskie przewodnictwo właściwe układów Li_2MSiO_4 ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-15} S/cm @RT) oraz ograniczenia dyfuzyjne wymagają zastosowania analogicznej strategii jak w przypadku materiału LFP, tj. otrzymania nanokompozytów złożonych z nanometrycznych ziaren materiału aktywnego^{29,30} pokrytych powłoką węglową. Występowanie w strukturze krzemianów bardzo silnych wiązań kowalencyjnych w tetraedrze SiO_4^{4-} przekłada się na ich wysoką stabilność chemiczną i termiczną, co w przyszłości znacząco podniesie bezpieczeństwo akumulatorów *Li-ion* wykorzystujących te materiały.

W komercyjnych ogniwach *Li-ion* jako materiał anodowy stosowany jest grafit (naturalny lub syntetyczny) oraz węgle pirolityczne (*Hard carbon*, *Soft carbon*). Odwracalna pojemność elektrochemiczna wynosi od 235 mAh/g dla materiałów *Soft carbon* do 370 mAh/g dla materiałów *Hard carbon* i limituje gęstość energii zmagazynowanej w ogniwie *Li-ion*. Dalsze zwiększenie gęstości energii ogniw *Li-ion* wymaga zastosowania nowych materiałów anodowych takich jak Si, Sn lub nanometryczne tlenki metali przejściowych. Obiecującym materiałem anodowym jest cyna lub jej stopy. Cyna charakteryzuje się wysoką pojemnością teoretyczną wynoszącą 994 mAh/g³¹ przy potencjale pracy w zakresie 0,38-0,66 V.

²¹ B. Lin, Z. Wen, J. Han, X. Wu, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1750

²² R. Guo, P. Shi, X. Cheng, C. Du, *J. Alloys Compd.* **473** (2009) 53

²³ B.L. Cushing, J.B. Goodenough, *Solid State Sci.* **4** (2002) 1487

²⁴ J. Hassoun, G. Derrien, S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources* **183** (2008) 339

²⁵ J.K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, H.-J. Ahn, *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 1257

²⁶ A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144(5)** (1997) 1609

²⁷ M.E. Arroyo-deDompablo, M. Armand, J.-M. Tarascon, U. Amator, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1292

²⁸ Z.L. Gong, Y.X. Li, Y. Yang, *J. Power Sources* **174(2)** (2007) 524

²⁹ A. Nyten, A. Abouimrane, m. Armand, T. Gustafsson, J. Thomas, *Electrochem. Commun.* **7(2)** (2005) 156

³⁰ A. Kokalj, R. Dominko, G. Mali, A. Meden, M. Gaberscek, J. Jamnik, *Chemistry of Materials* **19(15)** (2007) 3633

³¹ M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 31

Jednakże, w toku procesu interkalacji jonów litu do struktury cyny białej dochodzi do bardzo dużych zmian objętości komórki elementarnej (sięgających 300%) co generuje duże naprężenia w materiale anodowym i ogniwie, prowadząc do jego uszkodzenia^{32,33}. Pewnym rozwiązaniem jest utworzenie kompozytu typu cyna-węgiel^{34,35,36,37,38}, w którym dodatek węglowy amortyzuje zmiany objętości ziaren cyny. Aby podczas skurczu ziaren Sn nie dochodziło do utraty kontaktu elektrycznego cyna-węgiel i tym samym odłączenia ziaren materiału aktywnego, morfologia i struktura dodatku węglowego powinna zapewniać jego elastyczność i dobrą adhezję do powierzchni ziaren cyny.

Poprawa parametrów użytkowych akumulatorów *Li-ion* jest uzależniona od opracowania nowych wydajniejszych materiałów elektrodowych oraz opracowania nowych procesów wytwarzania stosowanych już komercyjnie układów w postaci nanomateriałów. Zastosowanie nanomateriałów jako materiałów elektrodowych w ogniwach *Li-ion* pozwala na osiągnięcie parametrów pracy bliskich wartościom teoretycznym i zwiększenie mocy ogniw. Duże rozwinięcie powierzchni nanomateriałów znacząco zwiększa powierzchnię wymiany ładunku na interfejsie materiał aktywny–elektrolit, co efektywnie podnosi gęstość prądu pracy ogniwa. Jednocześnie zmniejszenie rozmiarów ziaren materiału aktywnego znacząco skraca drogi dyfuzji jonów litu, co zmniejsza polaryzację materiału elektrody. Ujemnym efektem zastosowania nanomateriałów jako materiałów elektrodowych jest zwiększenie ich reaktywności względem elektrolitu, w szczególności powierzchniowej, co wpływa na trwałość i bezpieczeństwo ogniw. Rozwiązaniem może być zastosowanie ochronnych nanometrycznych powłok z materiałów o większej stabilności chemicznej (np. węglowych) i utworzenie nanokompozytów, przy czym taka powłoka nie może ograniczać przewodnictwa elektrycznego układu i musi zapewnić przepuszczalność dla jonów litu. Kolejnym ograniczeniem wynikającym z zastosowania nanomateriałów jest aglomeracja nanometrycznych ziaren materiału aktywnego podczas przygotowywania standardowo wykorzystywanego w technologii *Li-ion* kompozytu (mieszanki fizycznej) z przewodzącym dodatkiem węglowym. W kompozycie takim, rozmiary ziaren dodatku węglowego są porównywalne lub większe od rozmiarów ziaren materiału aktywnego. Zmniejsza to homogeniczność układu i obniża efektywne wykorzystanie całej masy materiału aktywnego. Rozwiązaniem powyższych ograniczeń jest zastosowanie przewodzących warstw węglowych pokrywających każde nanometryczne ziarno materiału aktywnego i jednocześnie przepuszczalnych dla jonów litu. Takie rozwiązanie zapewnia trwałe połączenie elektryczne nanometrycznych ziaren materiału aktywnego z kolektorem prądowym poprzez trójwymiarową sieć nanometrycznych warstw węglowych, poprawia homogeniczność materiału

³² X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, L.A. Archer, Chem. Mater. **20** (2008) 6562

³³ Y. Yu, L. Gu, C. Wang, A. Dhanabalan, P.A. Aken, J. Maier, Angew. Chem. Int. Edit. **48** (2009) 6485

³⁴ J. Park, J.Y. Eom, H. Kwon, Electrochem. Commun. **11** (2009) 596

³⁵ B. Guo, J. Shu, K. Tang, Y. Bai, Z. Wang, L. Chen, J. Power Sources **177** (2008) 205

³⁶ M. Marcinek, L.J. Hardwick, T.J. Richardson, X. Song, R. Kostecki, J. Power Sources **173** (2007) 965

³⁷ K. Wang, X. He, J. Ren, C. Jiang, C. Wang, Electrochem. Solid-State Lett. **9** (2006) A320

³⁸ Z.W. Zhao, Z.P. Guo, P. Yao, H.K. Liu, J. Mater. Sci. Technol. **24** (2008) 657

nanokompozytowego, zwiększa stabilność chemiczną układu względem elektrolitu i pozwala obniżyć ilość dodatku węglowego.

Cel naukowy

Przedstawione powyżej główne nurtu rozwoju technologii akumulatorów *Li-ion* pozwoliły mi na identyfikację istniejących ograniczeń oraz określenie obszaru i celu badań, których rezultaty stanowiłyby istotną wartość dodaną i komplementarne uzupełnienie oraz poszerzenie istniejącego stanu wiedzy.

Celem naukowym jednotematycznego cyklu prac stanowiącego podstawę przedmiotowego postępowania habilitacyjnego było **opracowanie nowych nanostrukturalnych i nanokompozytowych materiałów elektrodowych z samoorganizującymi się przewodzącymi warstwami węglowymi oraz procesów ich wytwarzania do zastosowań w technologii bezpiecznych akumulatorów Li-ion o korzystniejszych parametrach użytkowych**.

Osiągnięcie celu głównego badań było możliwe poprzez realizację następujących celów szczegółowych:

1. *Opracowanie nanostrukturalnych materiałów $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ i nanokompozytów $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ ($0 \leq y \leq 0,5$)*
– prace **H1-H7** i **H11**
2. *Opracowanie sposobu wytwarzania nanokompozytów z samoorganizującymi się przewodzącymi warstwami węglowymi*
– prace **H5**, **H6**, **H8-H12**, **H20** i **H21**
3. *Opracowanie metody syntezy i charakterystyka nanokompozytu anodowego C/Sn*
– prace **H11** i **H13**
4. *Synteza i charakterystyka nanokompozytu katodowego C/LiFePO_4*
– prace **H12** i **H14**
5. *Opracowanie metody syntezy i charakterystyka nanostrukturalnego materiału katodowego $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ i nanokompozytów $\text{C}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$*
– prace **H15-H19**

Ze względu na przeprowadzoną procedurę patentową i konieczność czasowego utajnienia rezultatów oraz równoczesność prowadzonych badań prace **H1-H21** nie mają porządku chronologicznego i uporządkowane zostały według zrealizowanej ścieżki badań.

Osiągnięte rezultaty wynikające z przeprowadzonych badań

1. Nanostrukturalne materiały $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ i nanokompozyty $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ ($0 \leq y \leq 0,5$)

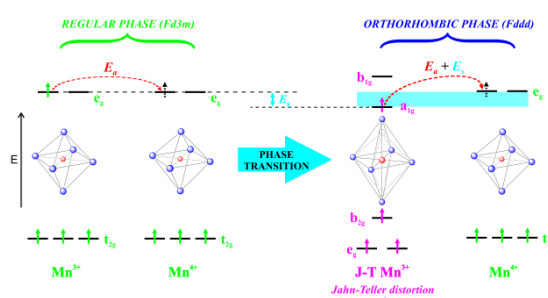
[H1-H7 i H11]

Właściwości elektrochemiczne spinelu LiMn_2O_4 są ściśle związane z jego stabilnością strukturalną, dlatego poznanie jej natury i czynników ją determinujących było kluczowym dla optymalizacji właściwości użytkowych tego układu. Wykorzystując opracowany w trakcie mojego doktoratu sposób otrzymywania układów spinelowych metodą zol-żel otrzymałem serię materiałów o zróżnicowanym zdefektowaniu w podsieci kationowej i anionowej.

Rezultatem przeprowadzonych kompleksowych badań fizykochemicznych materiałów o ściśle zdefiniowanym zdefektowaniu było zaproponowanie modelu przemiany fazowej w układzie LiMn_2O_4

(Rys. 5) [H1]. W modelu tym skorelowałem obserwowane podczas przemiany fazowej zmiany przewodnictwa właściwego z jej efektem cieplnym i energią stabilizacji w polu krystalicznym uzyskiwaną przez jony Mn^{3+} w wyniku dystorsji Jahn-Tellera. Uzyskana energia stabilizacji zwiększa lokalizację nośnika (polaronu) i tym samym eliminuje go z procesu transportu ładunku. Ponadto stwierdziłem, iż zarówno obecność wakancji w podsieci kationowej litu i manganu jak i w podsieci tlenu wpływa stabilizująco na strukturę spinelu. Doprowadziło to do wniosku, iż stabilizacja struktury regularnej spinelu jest wynikiem obniżenia lokalnej symetrii oktaedrów Mn^{3+}O_6 . Jednakże ze względu na zjawisko kompensacji ładunku w podsieci manganu taka modyfikacja obniża pojemność materiału w zakresie 4 V, podobnie jak podstawienia w podsieci manganu jonami litu lub jonami metalu 3d.

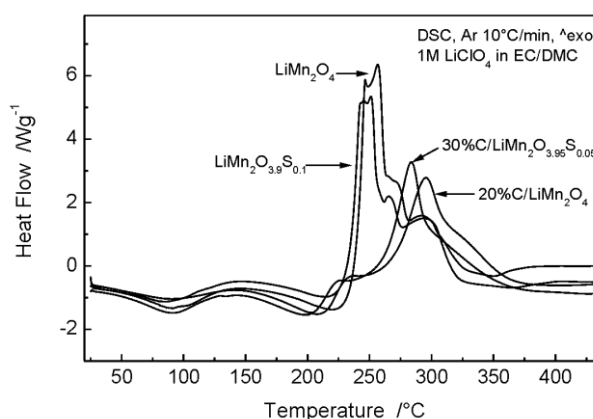
Określenie czynników wpływających na przemianę fazową w spinelu LiMn_2O_4 pozwoliło mi na zaproponowanie metody jej eliminacji poprzez izoelektronowe podstawienie siarki w podsieć tlenową [H2]. Taka modyfikacja nie zmienia stosunku stężenia jonów $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ i tym samym nie powinna obniżyć pojemności elektrochemicznej materiału. Materiały $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ ($0 \leq y \leq 0,5$) otrzymałem opracowaną zmodyfikowaną metodą zol-żel, przy czym skuteczne podstawienie siarki w podsieć tlenową (materiały jednofazowe) było możliwe do składu $y \leq 0,25$ mola. Na tym etapie określiłem parametry strukturalne układu oraz jego stabilność termiczną. W wyniku podstawienia siarką uzyskano częściowe ograniczenie przemiany fazowej i zmniejszenie jej efektu cieplnego następujące wraz ze wzrostem zawartości siarki w układzie. Przeprowadzone badania struktury lokalnej metodą spektroskopii ramanowskiej (RS) [H3] wykazały skuteczną dystorsję oktaedrycznej symetrii lokalnej otoczenia jonów Mn^{3+} i ograniczenie efektu Jahn-Tellera, tym samym potwierdzono zaproponowany wcześniej model przemiany fazowej. Zaobserwowanym efektem ubocznym



Rys. 5. Model przemiany fazowej w układzie LiMn_2O_4 [H1]

podstawienia siarki w podsieć tlenową było obniżenie przewodnictwa właściwego układów $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ postępujące wraz ze wzrostem zawartości siarki w spinelu. Koniecznym zatem było przeprowadzenie optymalizacji parametrów materiału na poziomie jego mikrostruktury, składu chemicznego i zdefektowania podsieci kationowej [H4]. W rezultacie określiliśmy optymalne parametry procesowe otrzymywania stabilnego strukturalnie spinelu $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ o akceptowalnych właściwościach elektrycznych.

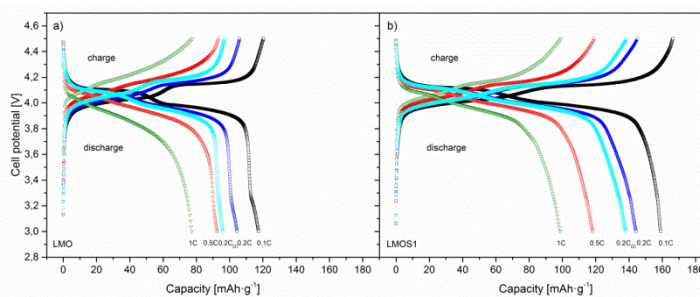
W celu poprawy makroskopowych właściwości elektrycznych oraz zwiększenia stabilności chemicznej względem elektrolitu spineli $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ zaproponowałem koncepcję powierzchniowej modyfikacji materiału poprzez pokrycie przewodzącymi warstwami węglowymi i utworzenie nanokompozytu $\text{C/LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ [H5, H6]. Wysoka reaktywność spinelu względem powstającej warstwy węglowej, narzuciła konieczność ograniczenia temperatury pirolizy i w efekcie otrzymane nanokompozyty nie wykazywały oczekiwanej poprawy przewodnictwa elektrycznego. Ponadto stwierdzono kluczową rolę właściwości chemicznych prekursora polimerowego na skuteczność procesu otrzymywania nanokompozytów. Modyfikacja powierzchni spinelu przewodzącą warstwą węglową znacząco poprawiła stabilność chemiczną materiału nanokompozytowego względem elektrolitu, zmniejszyła jego reaktywność i tym samym wzmocniła efekt wynikający z podstawienia siarką [H6, H11]. Uzyskano zmniejszenie egzotermicznego efektu cieplnego będącego wynikiem reakcji spinel-elektrolit oraz jego przesunięcie w kierunku wyższych temperatur (Rys. 6), co powinno korzystnie wpłynąć na bezpieczeństwo i trwałość ogniwa. Dalsze badania dotyczące przewodzących warstw węglowych zostaną omówione w kolejnym punkcie opracowania.



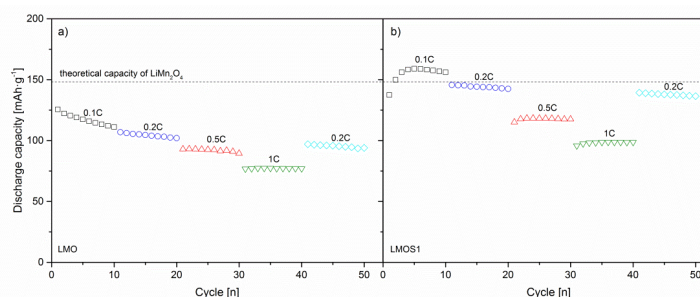
Rys. 6. Reaktywność układów $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ i nanokompozytów $\text{C/LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ względem elektrolitu [H11]

Badania elektrochemiczne przeprowadzone w ogniwie typu $\text{Li/Li}^+/\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ wykazały korzystny wpływ podstawienia siarki na uzyskane charakterystyki elektrochemiczne w porównaniu do układu niemodyfikowanego LiMn_2O_4 [H6]. Jednakże znaczącą poprawę właściwości elektrochemicznych materiału $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ uzyskano dopiero po modyfikacji metody preparatyki w celu wytworzenia materiału o nanometrycznych rozmiarach kryształitów (skrócenie dróg dyfuzji jonów litu) i optymalizacji zawartości siarki ($y=0,01$) [H7]. Przeprowadzone badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) wykazały, iż w nanostrukturalnych materiałach spinelowych w trakcie pracy w ogniwie dochodzi do aktywacji ścieżek łatwej dyfuzji jonów litu i obniżenia oporu związanego z przeniesieniem ładunku, przy czym efekt ten jest wzmocniony przez podstawienie siarką. Przekłada się to bezpośrednio na obserwowane charakterystyki elektrochemiczne ogniw (Rys. 7). Dla nanostrukturalnego spinelu $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ uzyskano znaczące zwiększenie odwracalnej pojemności w porównaniu do materiału LiMn_2O_4 .

Stabilizacja struktury spinelu oraz zwiększenie jego stabilności chemicznej w wyniku podstawienia siarką korzystnie wpływa na trwałość ogniwa obserwowaną w kolejnych cyklach pracy. Po 50 cyklach pracy ogniwa w warunkach różnych obciążeń prądowych (Rys. 8), pojemność rozładowania pod obciążeniem prądowym C/5* wyniosła 94 mAh/g dla LiMn_2O_4 (74,8% pojemności początkowej) oraz 136 mAh/g dla $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ (99,2% pojemności początkowej), co jest bardzo dobrym rezultatem. Warty podkreślenia jest fakt, iż materiał $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ pod obciążeniem prądowym C/10 dostarczał odwracalną pojemność na poziomie 160 mAh/g, przewyższającą pojemność teoretyczną dla materiału LiMn_2O_4 , co należy tłumaczyć modyfikacją jego struktury elektronicznej spowodowaną podstawieniem siarką.



Rys. 7. Charakterystyki napięciowe nanostrukturalnych materiałów katodowych: a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ pod różnymi obciążeniami prądowymi ogniwa [H7]



Rys. 8. Pojemność nanostrukturalnych materiałów katodowych: a) LiMn_2O_4 , b) $\text{LiMn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ pod różnymi obciążeniami prądowymi ogniwa [H7]

Podsumowując uzyskane rezultaty w zakresie opracowania nanostrukturalnych materiałów katodowych $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$, można stwierdzić, iż wyjaśnienie mechanizmu przemiany fazowej oraz określenie czynników ją determinujących pozwoliło na zaproponowanie oraz przeprowadzenie skutecznej modyfikacji strukturalnej i chemicznej prowadzącej do uzyskania materiałów o wysokich parametrach użytkowych. Na tym etapie, uzyskana wiedza stanowi podstawę do rozpoczęcia prac badawczo-rozwojowych zmierzających do zwiększenia skali procesu wytwarzania nanostrukturalnych materiałów katodowych $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$.

2. Nanokompozyty z samoorganizującymi się przewodzącymi warstwami węglowymi [H5, H6, H8-H12, H20 i H21]

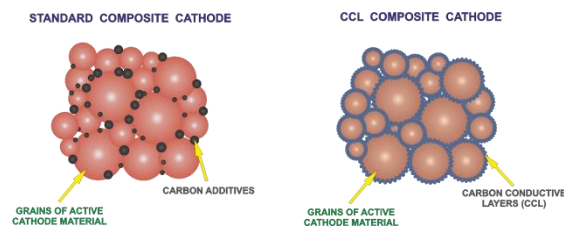
W technologii akumulatorów *Li-ion* kompozyty katodowe wytwarzane są jako mieszanina fizyczna materiału aktywnego i dodatku węglowego połączonych lepiszczem polimerowym. Takie rozwiązanie, jak już wspominałem w części wprowadzającej, nie daje zadowalających rezultatów (niska homogeniczność kompozytu) w przypadku zastosowania materiału aktywnego w formie nanomateriału o wysokiej reaktywności powierzchniowej. W

* obciążenie prądowe 1C odpowiada całkowitemu rozładowaniu ogniwa w ciągu 1 godziny

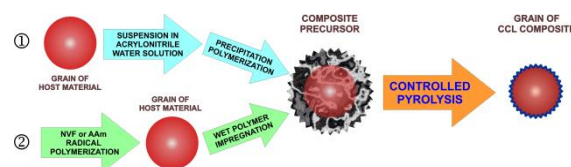
trakcie realizacji prac [H5, H6] nad poprawą przewodnictwa właściwego spinelu modyfikowanego siarką zaproponowałem odmienną koncepcję wytwarzania kompozytu katodowego. Koncepcja nanokompozytu katodowego opiera się na wytworzeniu nanometrycznych przewodzących warstw węglowych (*Conductive Carbon Layers, CCL*) bezpośrednio na ziarnach materiału aktywnego (Rys. 9). W opracowanym procesie założono wodne środowisko depozycji prekursora polimerowego oraz możliwość kontroli morfologii i właściwości elektrycznych warstw węglowych CCL.

Naniesiony na powierzchnię ziaren (materiału aktywnego) prekursor polimerowy w kolejnym etapie poddawany był procesowi kontrolowanej pirolizy (400-800°C) w celu jego karbonizacji, przy czym materiał aktywny musiał pozostać w niezmienionej formie. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów CCL przedstawiono na Rys. 10. Prace zmierzające do opracowania i optymalizacji warunków procesowych wytwarzania warstw CCL prowadzono na modelowym układzie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [H8, H9, H12]. W początkowej fazie rozwoju metody depozycję prekursora węglowego (poliakrylonitryl, PAN) prowadzono metodą polimeryzacji strąceniowej akrylonitrylu (AN) w zawieszynie nośnika (Rys. 10, ścieżka 1). Wykorzystano zjawisko nierozpuszczalności produktu polimeryzacji i jego bezpośredniej depozycji (zarodkowania) na powierzchni nośnika. Uzyskano zadowalające właściwości elektryczne warstw CCL i skalowalność zawartości węgla w kompozycie [H8]. Jednakże ograniczenia wynikające z właściwości inhibicyjnych jonów metali przejściowych na wydajność polimeryzacji rodnikowej [H5, H6] spowodowały zaproponowanie nowej ścieżki procesu (Rys. 10, ścieżka 2). Jako prekursor węgla zastosowano rozpuszczalny w wodzie polimer hydrofilowy (o dobrej zwilżalności powierzchni) – poli-N-winyloformamid (PNVF) lub poliakryloamid (PAAm) nanoszony na nośnik metodą impregnacji [H9, H12]. Zastosowana metoda łączy w sobie cechy technik pokrywania z fazy ciekłej (roztworu) i fazy stałej.

W trakcie przeprowadzonych prac, wykazano kluczowy wpływ właściwości chemicznych polimerowego prekursora węglowego na skuteczność otrzymywania kompozytu [H5] i właściwości uzyskiwanych węgla pirolitycznych [H6, H9]. Dlatego też, dalsze badania koncertowały się na optymalizacji kompozycji prekursora polimerowego w celu optymalizacji właściwości elektrycznych i morfologii przewodzących warstw węglowych. Przełomem, było zastosowanie w kompozycji (nazywanej MPNVF) prekursora polimerowego kwasu piromelitowego (PMA) jako modyfikatora struktury warstw węglowych [H10-H12]. Powyższe odkrycie było podstawą przygotowania i złożenia zgłoszenia patentowego RP (prawo pierwszeństwa z 19.08.2008 r.) [H20], rozszerzonego następnie w procedurze PCT na USA [H21], Japonię, Koreę Południową i Europę. Nowość i nieoczywistość wynalazku została potwierdzona w patentach RP [H20], USA [H21] i Japonii udzielonych w roku 2014.



Rys. 9. Porównanie standardowego kompozytu katodowego Li-ion z kompozytem CCL [H5]



Rys. 10. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów CCL [H12]

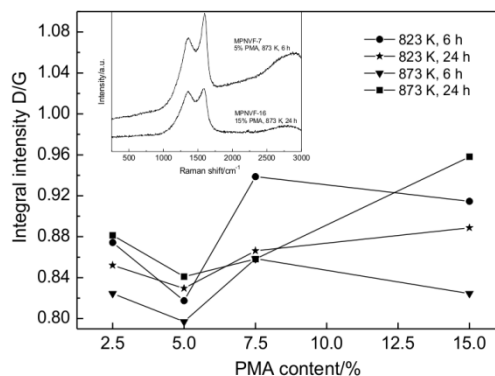
W powyższych patentach przewidziano i zastrzeżono (zastrzeżenia patentowe 5-7) zastosowanie sposobu wytwarzania przewodzących warstw węglowych na szeregu nośników, w szczególności na układach omawianych w niniejszym opracowaniu, tj.: Al_2O_3 , LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$, LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ i Sn [H8-H19].

Zastosowany modyfikator (kwas piromelitowy) pełni rolę promotora strukturyzującego i ułatwiającego grafityzację (zarodkowanie domen grafenowych) prekursora polimerowego oraz umożliwia samoorganizację przewodzących warstw węglowych na nośniku.

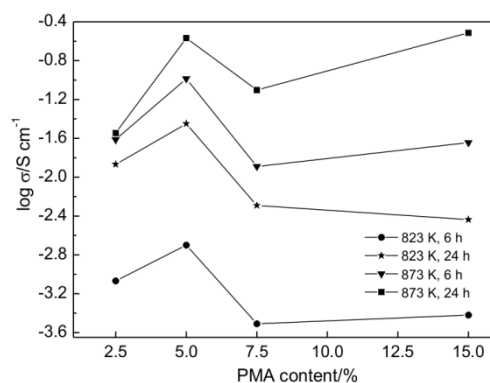
Wpływa to korzystnie na ich właściwości elektryczne i morfologię i jednocześnie pozwala na obniżenie temperatury procesu pirolizy [H12]. Specyficzna rola modyfikatora PMA przejawia się faktem, iż nie jest on bezpośrednio dodatkiem węglotwórczym, podczas procesu pirolizy następuje jego całkowity rozkład. Poprawę właściwości węgla CCL uzyskuje się tylko wąskim, optymalnym zakresie stężeń kwasu piromelitowego w kompozycji polimerowej (ok. 5%), dla którego obserwuje się najlepszą grafityzację (Rys. 11) i najlepsze przewodnictwo elektryczne (Rys. 12) układu [H10].

Dodatek PMA do kompozycji prekursora polimerowego znacząco modyfikuje morfologię uzyskiwanych warstw węglowych CCL [H12]. Obserwuje się zmniejszenie powierzchni właściwej i mikroporowatości modelowego nanokompozytu $\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ otrzymanego z prekursora MPNVF w porównaniu do prekursora PNVF. Powinno to korzystnie wpłynąć na tworzenie się warstwy pośredniej SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) na granicy międzyfazowej pomiędzy warstwą węglową nanokompozytu katodowego CCL a ciekłym elektrolitem. Ponadto dodatek PMA umożliwia swoistą samoorganizację przewodzących warstw węglowych CCL na powierzchni nośnika i utworzenie specyficznej struktury mezoporowatej o wąskiej dystrybucji porów i średnicach w zakresie 3-4,5 nm. Stwierdzono, iż morfologia warstw węglowych CCL uzyskiwanych w opracowanym procesie jest powtarzalna i niezależna od rodzaju nośnika [H11, H12]. Taka morfologia warstw jest szczególnie korzystna i wymagana dla zapewnienia łatwego transportu (dyfuzji) jonów litu poprzez powłokę węglową w nanokompozycie katodowym.

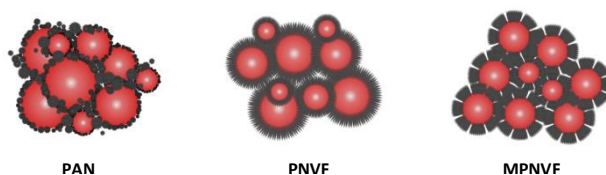
Przeprowadzone kompleksowe badania struktury i morfologii nanokompozytów



Rys. 11. Zależność intensywność pasm Ramana D/G węgla pirolitycznych w funkcji zawartości PMA w prekursorze MPNVF [H10]



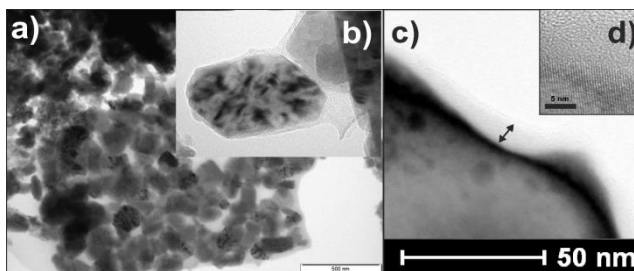
Rys. 12. Zależność przewodnictwa elektrycznego węgla pirolitycznych w funkcji zawartości PMA w prekursorze MPNVF [H10]



Rys. 13. Modele nanokompozytów CCL otrzymywanych z różnych prekursorów polimerowych [H12]

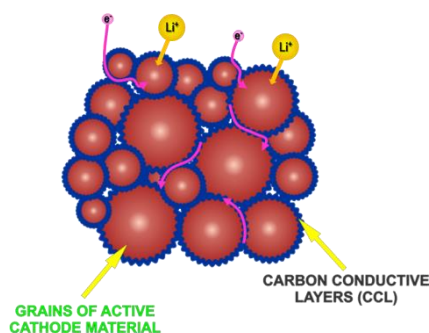
CCL otrzymywanych z różnych prekursorów węglowych pozwoliły na zaproponowanie ich modeli (Rys. 13).

Badania wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HR-TEM) modelowego nanokompozytu C/ α -Al₂O₃ potwierdziły skuteczność opracowanej metody (Rys. 14). Uzyskano kompozyty o dokładnym pokryciu ziaren nośnika szczelnymi, ściśle przylegającymi amorficznymi warstwami węglowymi.



Rys. 14. Obraz HR-TEM modelowego nanokompozytu C/ α -Al₂O₃ [H12]

Korelując uzyskane rezultaty w zakresie opracowania sposobu wytwarzania i optymalizacji właściwości nanokompozytów z samoorganizującymi się przewodzącymi warstwami węglowymi można zaproponować model funkcjonalny nanokompozytu elektrodowego (Rys. 15). W nanokompozycie takim szczególną rolę odgrywają przewodzące warstwy węglowe CCL, których właściwości fizykochemiczne zapewniają łączną realizację następujących funkcji:



Rys. 15. Model funkcjonalny nanokompozytu elektrodowego

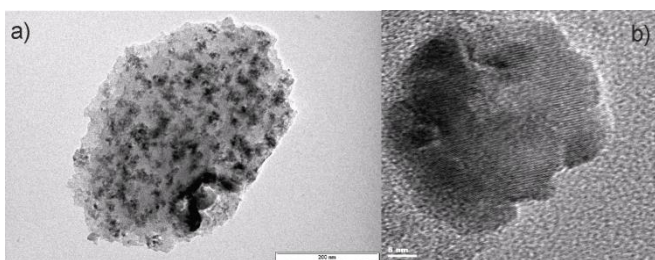
- zwiększenie makroskopowego przewodnictwa nanokompozytu wynikające ze ścisłego pokrycia ziaren (nano)materiału warstwami CCL tworzącymi trójwymiarową sieć przewodzącą,
- zapewnienie ścieżek łatwej dyfuzji (przepuszczalności) jonów litu poprzez warstwę (membranę) węglową wynikające z unikalnej struktury mezoporowatej warstw CCL,
- zwiększenie stabilności chemicznej powierzchni (nano)materiału aktywnego względem elektrolitu wynikające z ograniczenia powierzchni kontaktu pomiędzy materiałem aktywnym a rozpuszczalnikiem elektrolitu,
- amortyzowanie zmian objętości, zachodzących w (nano)materiale aktywnym w toku procesu interkalacji, dzięki binarnej budowie (hybrydyzacja sp² i sp³ atomów węgla) amorficznych warstw CCL.

3. Opracowanie metody syntezy i charakterystyka nanokompozytu anodowego C/Sn

[H11 i H13]

Synteza nanokompozytów C/Sn, w których nanometryczne ziarna cyny białej (β -Sn) są enkapsulowane w matrycy węglowej, ze względu na niską temperaturę topnienia cyny ($\sim 232^\circ\text{C}$), nie było możliwe przy zastosowaniu wprost metody CCL. Dlatego zaproponowałem nową metodę otrzymywania [H11]. Założyłem, iż nanometryczne ziarna cyny zostaną uzyskane w procesie karbo-redukcji SnO₂, analogicznym do procesu przemysłowego produkcji

(redukcja kasyterytu węglem w temperaturze 1000-1300°C). W celu obniżenia temperatury procesu oraz zwiększenia dyspersji ziaren cyny w nanokompozycie zastosowałem nanometryczny SnO₂, otrzymany w wyniku kalcynacji prekursora Sn(OH)₄ uzyskanego techniką strącenia w układzie odwróconej mikroemulsji (w/o). Na tym etapie możliwym już było zastosowanie opracowanej metody CCL. Nanokompozyty C/Sn zostały otrzymane w jednoetapowym procesie pirolizy prekursora polimerowego (PNVF lub MPNVF) i jednoczesnej redukcji nanometrycznego SnO₂ zdyspergowanego w matrycy polimerowej prekursora w temperaturze 700-800°C. Taka metoda pozwoliła na zachowanie nanometrycznej formy ziaren powstałej w nanokompozycie cyny, gdyż tworzące się równocześnie warstwy węglowe CCL zapobiegały koalescencji kropelek ciekłej cyny. Stwierdzono [H11, H13], iż zastosowanie prekursora MPNVF pozwala na obniżenie temperatury procesu, zapewnia całkowitą redukcję SnO₂ oraz korzystnie wpływa na dyspersję ziaren cyny w kompozycie, w porównaniu do prekursora PNVF. Tworzące się z MPNVF warstwy węglowe CCL wykazywały lepszą szczelność i tym samym utrzymywały nanometryczne



Rys. 16. Obraz HR-TEM nanokompozytu C/Sn [H11]

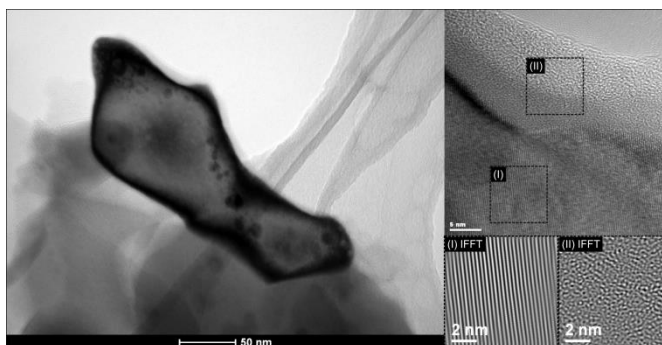
krople cyny nie dopuszczając do ich koalescencji, w efekcie uzyskano nanokompozyty C/Sn (Rys. 16) z bardzo dobrą dyspersją ziaren cyny o średnim rozmiarze krystalitów 41-64 nm [H13]. Nanokompozyty anodowe C/Sn wykazywały relatywnie wysoką pojemność wynoszącą w pierwszym cyklu pracy 570 mAh/g (C/7), jednakże pojemność ta szybko spadała wraz ze wzrostem ilości cykli pracy. Dalsze prace doprowadziły do optymalizacji składu nanokompozytu C/Sn oraz morfologii buforującej zmiany objętości ziaren Sn matrycy węglowej i pozwoliły na znacząca poprawę odwracalności procesu elektrochemicznego. Dla zoptymalizowanych materiałów anodowych 59%C/Sn uzyskano stabilne odwracalne pojemności rzędu 530 mAh/g (obciążenie C/10, po 50 cyklach) i 410 mAh/g (obciążenie C/5, po 100 cyklach).

4. Synteza i charakterystyka nanokompozytu katodowego C/LiFePO₄

[H12 i H14]

Nanokompozyty katodowe C/LiFePO₄ zostały otrzymane według zaproponowanej metody wytwarzania kompozytów CCL z mikrokryształicznego LiFePO₄. Przeprowadzone badania strukturalne potwierdziły, iż proces nanoszenia przewodzących warstw węglowych CCL jest niedestrukcyjny dla materiału aktywnego LFP, czym potwierdzono skuteczność zaproponowanej metody. Stwierdzono korzystny wpływ zastosowania jako prekursora węglowego kompozycji MPNVF w porównaniu do prekursora PNVF. Uzyskano wzrost przewodnictwa elektrycznego nanokompozytów C/LFP do wysokiej wartości rzędu 10⁻² S/cm (przewodnictwo właściwe LFP jest rzędu 10⁻⁹ S/cm), przy czym wartości uzyskane dla

prekursora MPNVF były blisko o rząd wielkości wyższe niż dla prekursora PNVF [H12, H14]. Podobnie, zastosowanie prekursora MPNVF wpłynęło na obniżenie powierzchni właściwej nanokompozytu C/LFP i zmniejszenie jego mikroporowatości. Powyższe rezultaty są zbieżne z rezultatami uzyskanymi dla



Rys. 17. Obraz HR-TEM nanokompozytu C/LiFePO₄ (C/LFP) [H14]

modelowych nanokompozytów C/Al₂O₃. Badania HR-TEM potwierdziły doskonałe pokrycie materiału aktywnego LFP amorficznymi, przewodzącymi warstwami węglowymi o grubości 10-15 nm (Rys. 17). Uzyskane charakterystyki napięciowe ogniw typu Li/Li⁺/(C/LiFePO₄) wykazały bardzo dobrą odwracalność procesu elektrochemicznego i stabilność nanokompozytów C/LFP, w szczególności w przypadku układów, w którym jako prekursor węglowy zastosowano kompozycję MPNVF. Uzyskano odwracalne pojemności na poziomie 130 mAh/g (C/10) oraz stwierdzono, iż w pierwszych cyklach pracy ogniw dochodzi do aktywacji nanokompozytu, wzrasta pojemność ogniwa przy jednoczesnym zmniejszeniu polaryzacji katody C/LFP. Prawdopodobnie, efekt ten jest związany z aktywacją kanałów (ścieżek) łatwej dyfuzji jonów litu poprzez warstwę węglową CCL. Dalsze badania, przeprowadzone we współpracy z AGH, nad właściwościami nanokompozytów C/nano-LFP, w których zastosowano nanometryczny materiał aktywny LiFePO₄, potwierdziły powyższą hipotezę. Dla nanokompozytów C/nano-LFP uzyskano odwracalną pojemność na poziomie 165 mAh/g (C/5), co jest wartością bliską pojemności teoretycznej dla materiału LFP. Podobnie jak dla nanokompozytów CCL wytworzonych z mikrokrystalicznego LFP, także w nanokompozytach wytworzonych z nanometrycznego LFP, zaobserwowano zmniejszanie polaryzacji katody i wzrost pojemności ogniwa wraz ze wzrostem liczby cykli pracy, zatem efekt ten nie jest związany z materiałem aktywnym.

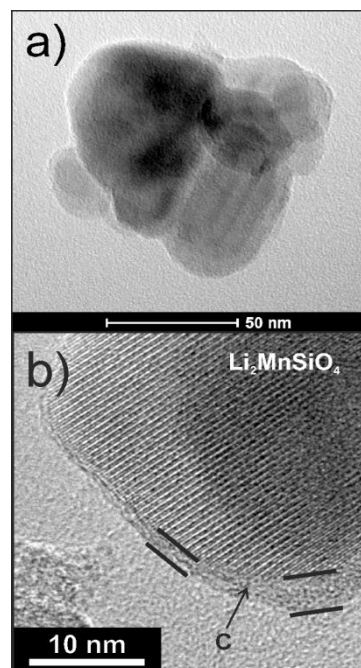
Podsumowując, opracowana metoda wytwarzania nanokompozytów elektrodowych z samoorganizującymi się przewodzącymi warstwami węglowymi pozwoliła na skuteczne wytworzenie katodowych układów nanokompozytowych C/LFP o wysokich parametrach użytkowych oraz na praktyczną weryfikację modelu nanokompozytów CCL. Obecnie prowadzę prace badawczo-rozwojowe zmierzające do zwiększenia skali procesu wytwarzania nanokompozytowych materiałów katodowych C/LFP.

5. Opracowanie metody syntezy i charakterystyka nanostrukturalnego materiału katodowego Li₂MnSiO₄ i nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄

[H15-H19]

Nanostrukturalne materiały katodowe Li₂MnSiO₄ otrzymano opracowaną metodą zol-żel w wariacie Pechini'ego [H15, H16]. Optymalizacja warunków procesowych syntezy

pozwołała na uzyskanie materiałów jednofazowych, o nanometrycznych rozmiarach ziaren i średnim rozmiarze kryształitów 5-10 nm. Było to możliwe dzięki powstającej z matrycy organicznej, będącej środowiskiem procesu zol-żel, rezydentnej matrycy węglowej, która nie pozwalała na rozrost nanometrycznych ziaren materiału. W początkowej fazie badań planowano, iż powstająca rezydentna matryca węglowa będzie wystarczająca do wytworzenie nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ w procesie jednoetapowym. Jednak, pomimo bardzo wysokiego przewodnictwa elektrycznego (powyżej 10⁻¹ S/cm) otrzymanych nanokompozytów uzyskano znikomą pojemność odwracalną ogniów [H16]. Jak stwierdzono, wynikało to z nieodpowiednich właściwości elektrochemicznych i morfologicznych rezydentnej matrycy węglowej. Przeprowadzone badania stabilności termicznej układu Li₂MnSiO₄ pozwoliły na określenie warunków procesowych usunięcia rezydentnej matrycy węglowej. Na tym etapie możliwym było zastosowanie opracowanej metody otrzymywania nanokompozytów CCL i otrzymanie nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ (Rys. 18). Uzyskane w ten sposób nanokompozyty katodowe wykazywały znaczącą poprawę właściwości elektrochemicznych i charakteryzowały się odwracalną pojemnością na poziomie 100 mAh/g, jednakże przy bardzo niskim obciążeniu prądowym C/200. Wskazywało to na duże ograniczenia dyfuzyjne jakie występują w materiale Li₂MnSiO₄ i jak przypuszczano jego pracą w zakresie jednoelektronowym. Optymalizacja właściwości nanokompozytu C/Li₂MnSiO₄ doprowadziła do dalszej poprawy obserwowanych charakterystyk elektrochemicznych ogniów, uzyskano pojemności od 185 mAh/g w pierwszym cyklu pracy do 125 mAh/g w 10-tym cyklu, przy zwiększonym do C/20 obciążeniu prądowym [H17]. Stwierdzono, iż w zakresie potencjałów pracy ogniwa 1,5-4,8 V dochodzi do odwracalnej wymiany tylko jednego jonu litu na jednostkę strukturalną Li₂MnSiO₄ oraz do jego częściowej amorfizacji już w trakcie pierwszego cyklu pracy. Przeprowadzone badania spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ w różnym stanie naładowania, potwierdziły bardzo dobrą odwracalną wymianę jednego jonu litu powiązaną z odwracalną zmianą stopnia utlenienia jonów Mn²⁺/Mn³⁺ [H18, H19]. Wykazano także aktywację warstw węglowych CCL jaka zachodzi w trakcie pierwszego cyklu pracy nanokompozytu C/Li₂MnSiO₄, która jest związana jest z porządkowaniem układu w kierunku stabilniejszych domen grafenowych i jest wspomagana tworzeniem warstwy pośredniej SEI. Stwierdzono także stabilność otrzymanych warstw węglowych CCL względem elektrolitu LiPF₆ [H18]. Badania metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjne (EIS) nanokompozytów C/Li₂MnSiO₄ przeprowadzone dla różnych stanów naładowania wykazały, iż obserwowana w trakcie pracy ogniwa amorfizacja materiału Li₂MnSiO₄ zwiększa jego przewodnictwo elektronowe oraz zwiększa dyfuzyjność jonów litu w układzie [H19].



Rys. 18. Obraz HR-TEM nanokompozytu C/Li₂MnSiO₄ [H17, H18]

Podsumowując uzyskane rezultaty w zakresie badań nanostrukturalnego materiału katodowego $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ i nanokompozytów $\text{C}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ stwierdzam, iż opracowana metoda syntezy materiału $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ w połączeniu z opracowaną metodą wytwarzania nanokompozytów CCL, pozwoliły na otrzymanie nanokompozytów $\text{C}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Uzyskano odwracalną pracę materiałów w zakresie jednoelektronowym, przy czym uzyskane pojemności odpowiadają pojemności teoretycznej dla tego zakresu. Badania zmierzające do wyjaśnienia mechanizmu amorfizacji materiału $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ są aktualnie kontynuowane w ramach kierowanego przeze mnie projektu NCN OPUS 7 pt. „Badania i charakterystyka procesów fizykochemicznych w katodzie $\text{C}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ pracującej w ogniwie Li-ion” (2014/13/B/ST5/04531).

B.4. PODSUMOWANIE – NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA I ELEMENTY NOWOŚCI NAUKOWEJ

Do najważniejszych osiągnięć w ramach przeprowadzonych badań syntezy i charakterystyki nanomateriałów i nanokompozytów do zastosowań w technologii akumulatorów Li-ion można zaliczyć:

1. zaproponowanie modelu przemiany fazowej w układzie LiMn_2O_4 korelującego zmiany przewodnictwa właściwego z jej efektem cieplnym i energią stabilizacji w polu krystalicznym uzyskiwaną przez jony Mn^{3+} w wyniku dystorsji Jahn-Tellera,
2. zaproponowanie oraz przeprowadzanie skutecznej modyfikacji strukturalnej i chemicznej spinelu LiMn_2O_4 prowadzącej do uzyskania nanomateriałów $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ o wysokich parametrach użytkowych,
3. zaproponowanie i opracowanie metody wytwarzania funkcjonalnych nanokompozytów elektrodowych z samoorganizującymi się warstwami węglowymi CCL,
4. zaproponowanie i opracowanie metody syntezy nanokompozytu anodowego C/Sn wykorzystującego koncepcję nanokompozytów CCL,
5. praktyczną weryfikację modelu nanokompozytów CCL i wytworzenie katodowych układów nanokompozytowych C/LiFePO_4 o wysokich parametrach użytkowych,
6. opracowanie sposobu preparatyki i charakteryzacja nowych nanokompozytów $\text{C}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$
7. zidentyfikowanie procesów zachodzących w pracującej katodzie nanokompozytowej C/LiFePO_4 oraz $\text{C}/\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ w obrębie materiału aktywnego i samoorganizujących się przewodzących warstw węglowych CCL.

CZĘŚĆ C: OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO - BADAWCZYCH

Mój dotychczasowy dorobek naukowy obejmuje łącznie 97 prac, w tym 56 publikacji w czasopiśmie indeksowanych w bazie JCR (łączny IF wg roku opublikowania wynosi 105,831), 5 rozdziałów w monografiach oraz 36 pełnotekstowych prac w innych recenzowanych czasopiśmie. Jestem współautorem rodziny 3 patentów i 3 zgłoszeń patentowych. Szczegółowa analiza bibliometryczna oraz wykaz wszystkich prac i patentów zostały przedstawione w Załączniku 4.

Główny nurt prowadzonych przeze mnie na Wydziale Chemii UJ badań jest związany opracowaniem i charakterystyką materiałów i układów nanostrukturalnych do magazynowania i przetwarzania energii. W szczególności dotyczy tematyki akumulatorów litowo-jonowych (Li-ion) oraz stało-tlenkowych ogniw paliwowych (SOFC). Badania w zakresie technologii Li-ion rozpocząłem w roku 1998 w ramach realizacji mojej pracy magisterskiej i kontynuowałem podczas doktoratu (2003), które prowadziłem w Zakładzie Technologii Chemicznej pod kierunkiem Prof. dr. hab. Romana Dziembaja. W ciągu 16 lat mojej działalności naukowej w tej tematyce rozwinąłem warsztat naukowo-badawczy pozwalający na skuteczne opracowywanie funkcjonalnych materiałów i procesów ich wytwarzania wraz z ich komplementarną charakterystyką fizykochemiczną i elektrochemiczną. Uzyskane rezultaty badań dotyczące szerokiej grupy układów takich jak: LiMn_2O_4 , $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$, $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M= Cr, Fe, Co, Ni, Cu), $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$, LiMnO_2 , LiFePO_4 , Li_2MSiO_4 (M= Mn, Co), Na_xCoO_2 oraz układów nanokompozytowych: C/ LiMn_2O_4 , C/ $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$, $\text{Fe}_2\text{P}/\text{LiFePO}_4$, C/ LiFePO_4 , C/ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, C/Sn zostały opublikowane w 52 pracach (Załącznik 4, Część A: prace 1-13, 15, 17-23, 33-35, 40-42, 45-48, 51-54, Część B.1.: prace 1, 4, 5, Część B.2.: prace 1-5, 7, 8, 12, 13, 32-36), w tym 35 prac w czasopiśmie indeksowanych w bazie JCR. Część z tych prac stanowi jednotematyczny cykl stanowiący podstawę przedmiotowego postępowania habilitacyjnego, który omówiono w Części B niniejszego Autoreferatu. Powyższą tematykę badawczą kontynuuję w ramach realizowanych projektów.

Równolegle do głównego nurtu badań, od roku 2007 prowadzę prace skoncentrowane na opracowaniu i charakterystyce nanostrukturalnych układów CeO_2 , $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ (M= Cu, Fe, Mn, Co, Ag, Y, La, Sm, Gd) oraz nanokompozytów $\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M= Cu, Fe, Mn, Co) $\text{NiO}/\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ do niskotemperaturowego katalitycznego całkowitego utleniania lotnych związków organicznych (LZO) oraz jako materiałów anodowych i elektrolitów do ogniw paliwowych IT-SOFC. W ramach prowadzonych badań opracowałem metodę syntezy nanomateriałów w środowisku odwróconej mikroemulsji (w/o) pozwalającej na uzyskanie produktu o kontrolowanym rozmiarze i kształcie nanometrycznych ziaren. Zastosowanie powyższego sposobu preparatyki pozwala na homogeniczne wprowadzenie domieszki do nanometrycznego układu CeO_2 , zaś uzyskane materiały wykazują bardzo wysoką aktywność w procesie utleniania LZO, dla zoptymalizowanych materiałów uzyskano 50% konwersję już w temperaturze ok. 200°C. Rezultaty badań zostały opublikowane w 10

publikacjach indeksowanych w bazie JCR (Załącznik 4, Część A: prace 25-28, 30, 32, 36, 38, 39, 56). Opracowana metoda została także wykorzystana przy preparatyce nanokompozytów anodowych C/Sn (Autoreferat, Część B.3., pkt. 3). Opracowane aktywne układy katalityczne planuję zastosować do eliminacji produktów pirolizy polimerowych prekursorów węglowych powstających w procesie wytwarzania przewodzących warstw węglowych CCL.

W toku prowadzonych badań specjalizuję się w metodach termicznej charakterystyki materiałów, w szczególności w metodach analizy termicznej (MS-TGA/DTG/DTA, DSC) oraz w badaniach właściwości elektrycznych materiałów (Załącznik 5, Część E). Określenie stabilności termicznej materiałów i ich właściwości transportowych oraz wyznaczenie kluczowych parametrów procesów ich syntezy pozwala mi na wybór optymalnej i ekonomicznej ścieżki procesu dla uzyskania materiału o założonych funkcjonalnych właściwościach. Oprócz badań związanych z głównym nurtem prac, prowadziłem badania nad retencją i dystrybucją wody oraz stabilnością termiczną układów nieorganicznych i polimerowych: naturalnych (celuloza, skrobia) i syntetycznych (polimery hydrofilowe, polimerowe materiały scyntylacyjne), których wyniki zostały opublikowane w 8 pracach (Załącznik 4, Część A: prace 14, 16, 24, 29, Część B.1.: prace 2, 3, Część B.2.: prace 6, 24). Ponadto, przeprowadziłem badania właściwości elektrycznych (w warunkach równowagi termodynamicznej T, pO₂) układów katalitycznych Ce_{1-x}Cu_xO_{2-d} oraz K₂Fe₂₂O₃₄ (Załącznik 4, Część A: prace 31, 37, 39) oraz związków MOF o przewodnictwie protonowym (Załącznik 4, Część A: praca 55).

C.1. PUBLIKACJE NAUKOWE ORAZ PATENTY I ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Całkowita liczba prac: 97 (20*)

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: 9
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **88 (20*)**

w tym **liczba publikacji w czasopismach znajdujących się w bazie JCR: 56 (12*)** –
Załącznik 4 Część A

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: 4
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **52 (12*)**

w tym **liczba rozdziałów w monografiach: 5 (1*)** – Załącznik 4 Część B.1.

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: 1
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **4 (1*)**

w tym liczba publikacji w czasopismach nie ujętych w bazie JCR: **36 (7*)** – Załącznik 4
Część B.2.

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: 4
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **32 (7*)**

* prace, w których Habilitant występuje jako autor korespondencyjny

Rodzina 3 patentów (PL, JP, USA) i 3 zgłoszeń patentowych (WIPO, EU, KR) – Załącznik 4 Część C

M. Molenda, R. Dziembaj, A. Kochanowski, **E. Bortel**, M. Drozdek, Z. Piwowarska:
 „Sposób wytwarzania przewodzących warstw węglowych na nośnikach proszkowych”,
 „Process for the preparation of conductive carbon layers on powdered supports”
PAT.216549 B1, US 8,846,135 B2, JP 5476383 B2, WO 2010021557 A2,
 EP 2326745 A2, KR 10-2011-7004142

Uniwersytet Jagielloński **udzielił odpłatnej licencji wyłącznej** na powyższy wynalazek.

C.2. SKRÓCONA ANALIZA BIBLIOMETRYCZNA - Załącznik 4 Część D

Nr	Kategoria	Liczba prac			IF wg bazy JCR		Punktacja MNiSW
		przed doktoratem	po doktoracie	łącznie	z roku wydania	5-cio letni (z roku 2013)	
1	Publikacje znajdujące się w bazie JCR i posiadające wskaźnik <i>Impact Factor (IF)</i>	4	52	56	105,831	127,800	1585 (lista A)
	<i>Wartość średnia na publikację</i>				1,890	2,282	28,3
2	Publikacje nie posiadające wskaźnika <i>Impact Factor (IF)</i>	4	32	36	n.d.	n.d.	113 (lista B)
3	Rozdziały w monografiach	1	4	5	n.d.	n.d.	n.d.
ŁĄCZNIE (1+2+3)		9	88	97	105,831	127,800	1698

<i>(wg stanu na dzień 14.06.2015 r.)</i>		SCOPUS	WEB OF SCIENCE (WoS)
4	Author ID	6701650697	E-3741-2012
5	Liczba prac indeksowanych w bazie	65	55
6	Całkowita liczba cytowań	449	408
7	Średnia liczba cytowań na publikację	6,91	7,42
8	Liczba cytowań bez autocytowań	317	296
9	Indeks Hirsha <i>h</i>	12	13

C.3. PROJEKTY BADAWCZE I BADAWCZO-ROZWOJOWE - Załącznik 4 Część E

łącna liczba projektów: 19 (3*):

w tym międzynarodowe: **4:**

- badawcze: **2**
- badawczo-rozwojowe: **1** (Lider Zadania)
- badawczo-wdrożeniowe: **1**

w tym krajowe: **15 (3*):**

- badawcze: **14 (3*)**
- badawczo-rozwojowe: **1**

* projekty, w których Habilitant był/jest **kierownikiem**

C.4. NAGRODY WYNIKAJĄCE Z PROWADZONEJ DZIAŁALNOŚCI ZAWODOWEJ

1. Wyróżnienie rozprawy doktorskiej decyzją Rady Wydziału Chemii UJ - 25.09.2003 r.
2. Nagroda Zespołowa Ministra Edukacji Narodowej i Sportu za współautorstwo cyklu prac pt.: *"Synteza, charakteryzacja i zastosowanie nowych nanostrukturalnych materiałów - katalizatorów, adsorbentów i elektrod jonowych"* - październik 2004 r.
3. Stypendium konferencyjne Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – 2004 r.
4. Stypendium naukowe z Rektorskiego Funduszu Stypendialnego UJ na rok 2004/2005
5. Stypendium krajowe Fundacji na rzecz Nauki Polskiej dla młodych naukowców na rok 2005
6. Stypendium naukowe z Rektorskiego Funduszu Stypendialnego UJ na rok 2005/2006
7. Przedłużenie stypendium krajowego Fundacji na rzecz Nauki Polskiej dla młodych naukowców na rok 2006
8. Nagroda Zespołowa Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za współautorstwo cyklu prac pt.: *"Nanostrukturalne materiały dla technologii przyjaznych środowisku naturalnemu"* - październik 2006 r.
9. Nagroda Zespołowa Rektora UJ II-go stopnia za cykl prac pt.: *„Opracowanie alternatywnych materiałów katodowych dla jonowych akumulatorów litowych”* – październik 2008 r.
10. Indywidualna Nagroda Rektora UJ za wybitne osiągnięcia naukowe w latach 2005-2008 – październik 2009 r.
11. Stypendium konferencyjne Fundacji na rzecz Nauki Polskiej – 2009 r.

12. Złoty medal na Targach Innowacji Technologicznych „Brussels Eureka 2009” za innowację pt: „Conductive Carbon Layers for the production of composite electrodes in lithium batteries” – 21.11.2009 r.
13. Nagroda Zespołowa Rektora UJ I-go stopnia za osiągnięcia w pracy organizacyjnej – październik 2009 r.
14. Nagroda Zespołowa Rektora UJ I-go stopnia za osiągnięcia w pracy naukowej - 01.12.2009 r.
15. Nagroda MNiSW za Międzynarodowe Osiągnięcia Wynalazcze pt.: „Przewodzące warstwy węglowe do otrzymywania kompozytów elektrodowych w akumulatorach litowych” – 08.03.2010 r.
16. Srebrny medal na „Salon International des Inventions - Geneve” za wynalazek: „Couches de carbone conducteur pour les electrodes composes dans les piles a lithium” – 23.04.2010 r.
17. Stypendium naukowe MNiSW dla wybitnych młodych naukowców na okres 36 m-cy – 22.07.2010 r.
18. Nagroda Zespołowa Rektora UJ II-go stopnia za osiągnięcia w pracy naukowej – 10.11.2010 r.
19. Nagroda MNiSW za Międzynarodowe Osiągnięcia Wynalazcze pt.: „Przewodzące warstwy węglowe do otrzymywania kompozytów elektrodowych w akumulatorach litowych” – 7.03.2011 r.
20. Nagroda Zespołowa Rektora UJ III-go stopnia za osiągnięcia w pracy naukowej – 20.11.2012 r.
21. Nagroda Rektora UJ za wysoką jakość pracy dydaktycznej w roku akademickim 2011/12 – 15.07.2013 r.

C.5. PREZENTACJE NA KONFERENCJACH KRAJOWYCH I MIĘDZYNARODOWYCH

Całkowita liczba prezentacji: 173 (56*) – Załącznik 5 Część A

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: **14 (9*)**
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **159 (47*)**

w tym liczba wygłoszonych przez Habilitanta referatów i komunikatów: 30*

– Załącznik 4 Część G

- przed uzyskaniem stopnia naukowego doktora: **4***
- po uzyskaniu stopnia naukowego doktora: **26***

* prezentowane przez Habilitanta

CZĘŚĆ D: PODSUMOWANIE NAJWAŻNIEJSZYCH ASPEKTÓW DZIAŁALNOŚCI DYDAKTYCZNEJ, ORGANIZACYJNEJ I EKSPERCKIEJ

D.1. DZIAŁALNOŚĆ DYDAKTYCZNA

Udział w projektach edukacyjnych – Załącznik 5 Część B.1.

1. **„Zwiększenie liczby wysoko wykwalifikowanych absolwentów kierunków ścisłych Uniwersytetu Jagiellońskiego”**, Program Operacyjny Kapitał Ludzki, nr projektu: POKL.04.01.02-00-097/09-00, okres realizacji: 01.08.2009 - 30.09.2012 r.
rola Habilitanta: **kierownik Projektu i koordynator działań na Wydziale Chemii UJ**
2. **"CHEMEPASS Project: Chemical Engineering Mobility Tools"**, Program ERASMUS MUNDUS - Action 4: "Enhancing Attractiveness", okres realizacji: 11.2006 - 11.2009
rola Habilitanta: **wykonawca**

Zajęcia dydaktyczne prowadzone przez Habilitanta – Załącznik 5 Część B.2. i B.3.

łącna liczba zajęć dydaktycznych: **21**

- **wykłady: 6** (opracowanie materiałów dydaktycznych do 4 wykładów)
- seminaria: **5**
- laboratoria: **10**

Opieka naukowa Habilitanta nad doktorantami: **5** – Załącznik 5 Część B.4.

- **promotor pomocniczy: 3** (w tym **1** zakończony przewód doktorski)
- opiekun naukowy: **2**

Opieka naukowa Habilitanta nad studentami: **56** – Załącznik 5 Część B.5.

- **promotor pracy magisterskiej: 33** (w tym 3 prace w realizacji)
- promotor pracy licencjackiej: **15** (w tym 3 prace w realizacji)
- opiekun pracy magisterskiej: **3**
- opiekun pracy licencjackiej: **5**

D.2. DZIAŁALNOŚĆ ORGANIZACYJNA

Działalność na rzecz Wydziału Chemii UJ

- koordynator kierunków zamawianych: Chemia (I-szy stopień) i Ochrona środowiska (I-szy stopień) realizowanych na Wydziale Chemii w ramach projektu POKL.04.01.02-00-097/09-00 – od 2009 do 2012 r. (Załącznik 5 Część B.1.)
- sekretarz Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej na studia II stopnia na kierunku Ochrona Środowiska – od 2008 do 2011 r.

- członek Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej na studia I stopnia na kierunku Ochrona Środowiska – od 2007 do 2011 r.
- członek Wydziałowej Komisji ds. Badań – od 2008 do 2012 r.
- członek Zespołu Roboczego ds. Projektów – od 2008 do 2012 r.
- kierownik Pracowni Komputerowej Zakładu Technologii Chemicznej - od 2011 r.
- administrator sieci komputerowej w Zakładzie Technologii Chemicznej - od 2003 r.
- Przygotowanie i przeprowadzenie pokazów dla uczniów liceów ogólnokształcących w ramach Dni Otwartych Wydziału Chemii UJ - czerwiec 2007 r.

Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych – Załącznik 5 Część C.2.

Uczestniczyłem w organizacji 4 konferencji, w tym jeden raz w charakterze Wice Przewodniczącego Komitetu Organizacyjnego.

Członkostwo w organizacjach i towarzystwach naukowych

- **Polskie Towarzystwo Chemiczne (PTChem):**
 - *członkostwo: od 2001*
 - *członek Komisji Rewizyjnej Krakowskiego Oddziału PTChem: 2009-2012*
 - *skarbnik Krakowskiego Oddziału PTChem: od 2013*
- **Polskie Stowarzyszenie Wodoru i Ogniw Paliwowych (PSWiOP):**
 - *członkostwo: od 2005*
- **Polskie Towarzystwo Kalorymetrii i Analizy Termicznej (PTKAT):**
 - *członkostwo: od 2008*

D.3. DZIAŁALNOŚĆ EKSPERCKA

Udział w zespołach eksperckich

1. Uczestnictwo w Zespole Ekspertów Zewnętrznych ds. Analiz Delphi **Narodowego Programu Foresight Polska 2020** – rok 2008
2. Ekspert w Projekcie „**Perspektywa Technologiczna Kraków – Małopolska 2020**” (nr WND-POIG.01.01.01-00.019/08) w zakresie „*Pojazdy hybrydowe i transport niekonwencjonalny*” – rok 2009/2010

Recenzowanie projektów – Załącznik 5 Część D.2.

Na zlecenie Narodowego Centrum Nauki wykonałem 4 recenzje wniosków o finansowanie projektów badawczych w ramach programu OPUS (1 recenzja) i PRELUDIUM (3 recenzje).

Łączna liczba wykonanych recenzji publikacji: 45 – Załącznik 5 Część D.3.

- recenzje w czasopismach z bazy JCR: 37
- recenzje w pozostałych czasopismach: 8