

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

tel.: (0-22) 628 6359; (0-22) 660 7303

fax: (0-22) 660 7279; (0-22) 628 2741

E-mail: EVALA@CH.PW.EDU.PL

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Warszawa, 11, stycznia 2016 r

**Opinia o rozprawie doktorskiej mgr Bartosza Hamankiewicza
pt. "Właściwości elektrochemiczne modyfikowanego tlenku litowo-
manganowego o strukturze spinelu, jako nowego materiału katodowego w
ogniwach litowo-jonowych"**

Recenzowana rozprawa jest jedną z czterech prac doktorskich powstałych w ostatnich latach na kanwie dużego projektu opatrzonego akronimem LION, realizowanego wspólnie przez kilka zespołów badawczych z krajowych ośrodków akademickich i instytutów badawczych. Jednym z głównych celów tego projektu było opracowanie metod wytwarzania i charakterystyka elektrod, które mogłyby znaleźć zastosowanie w bateriach litowo-jonowych charakteryzujących się wysoką pojemnością. Konstrukcja i komercjalizacja takich baterii jest z pewnością jednym z ważnych wyzwań współczesnej techniki o trudnym do przecenienia znaczeniu dla rozwoju wielu gałęzi przemysłu. Podjęcie inicjatywy, która może stać się pierwszym krokiem do rozwoju rodzimej technologii zostało zainspirowane opracowaniem w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych bardzo prostej metody syntezy spinelowych odmian tlenku litowo-manganowego (LiMnO_2 -LMO) i tlenku litowo-tytanowego ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -LTO). Materiały zawierające te struktury są już od dawna testowane, jako podstawowe składniki katody lub anody w bateriach litowo-jonowych, lecz wiadomo, że ich właściwości elektrochemiczne w istotny sposób zależą od sposobu wytwarzania, który rzutuje zarówno na strukturę fazową jak i morfologię produktów. W ramach projektu LION część członków konsorcjum badawczego skoncentrowała swoje wysiłki na modyfikacji i analizie struktury otrzymywanych tlenków, natomiast ocena ich przydatności, jako potencjalnych materiałów elektrodowych przypadła w udziale Panu Profesorowi Andrzejowi Czerwińskiemu i jego uczniom. Autor recenzowanej rozprawy pan magister Bartosz Hamankiewicz zajmował się głównie charakterystyką materiałów katodowych. Swoje studia

rozpoczął od testów w modelowym układzie trójelektrodowym, w którym anoda oraz elektroda odniesienia wykonane były z metalicznego litu, a elektrody pracujące były rozdzielone standardowym separatorem nasyconym roztworami LiPF_6 w mieszaninie organicznych węglanów. Jego podstawowymi narzędziami badawczymi były chronowoltamperometria, chronopotencjometria, miareczkowanie galwanostatyczne oraz spektroskopia impedancyjna. Techniki te wykorzystał do bardzo precyzyjnego wyznaczenia współczynników dyfuzji jonów litowych w LMO w zależności od stopnia naładowania elektrody oraz szeregu innych parametrów takich jak całkowity opór ogniwa, opory cząstkowe związane z dyfuzją jonów przez elektrolit, granicę faz, i warstwę pasywną. Dzięki nim uzyskał też liczne dane o zmianie pojemności właściwej elektrod w cyklach ładowania i pracy przy różnych przepływach prądu. Umiejętnie wykorzystywał też inne techniki badawcze takie jak na przykład mikroskopia elektronowa, spektroskopia Mössbauera czy analiza izoterm adsorpcji i desorpcji gazów w celu ustalenia wpływu struktury i morfologii materiałów elektrodowych na ich właściwości elektrochemiczne.

Jak się można było spodziewać jednym z kluczowych celów praktycznych było znalezienie materiału, charakteryzującego się niewielkimi spadkami pojemności właściwej w toku wielokrotnych cykli pracy i ładowania. Jest to słaby punkt LMO, które dość szybko ulegają degradacji wskutek przechodzenia jonów manganu do roztworu oraz transformacji spinelu z formy regularnej w tetragonalną. W związku z tym próbowano ograniczyć te procesy poprzez zmianę morfologii materiału katodowego, wprowadzanie jonów żelaza do sieci spinelu oraz generowanie nowych faz, które miały chronić LMO przed agresywnym działaniem fluorowodoru tworzącego się w wyniku rozkładu soli litowych obecnych w elektrolicie. Każdy z tych zabiegów dał doktorantowi asumpt do wielu nowych interesujących obserwacji i bardzo rozsądnych hipotez wynikających z interpretacji wyników pomiarów elektrochemicznych na gruncie zmian strukturalnych, które mogą zachodzić w badanych układach. Niektóre modyfikacje polegające na wprowadzeniu ochronnych faz z tlenków ceru lub glinu oraz wprowadzeniu niewielkiej ilości jonów żelaza do sieci LMO przyniosły wyraźny wzrost odporności cyklicznej materiałów katodowych i wydaje się, że po odpowiedniej optymalizacji składu można będzie uzyskać materiał przydatny do praktycznych zastosowań. Dużym rozczarowaniem zakończyły się natomiast próby modyfikacji katody nanocząsteczkami srebra, które miały działać, jako wewnętrzny kolektor prądowy zbierający ładunek generowany w ziarnach i

przekazujący go do kolektora zewnętrznego. Ta strategia świetnie się sprawdziła wcześniej dla anody wykonanej z tlenku litowo-tytanowego i pozwoliła na zachowanie wysokiej pojemności właściwej przy wysokich wartościach prądu w czasie wielu cykli. W wypadku katody pomysł ten jednak się nie sprawdził i dodatek srebra wyraźnie zdestabilizował pracę elektrody. Przyczyny tego niepowodzenia zostały bardzo precyzyjnie wyjaśnione z użyciem szerokiego wachlarza nowoczesnych technik eksperymentalnych, a pierwotną przyczyną niekorzystnych przemian okazało się rozpuszczanie srebra na elektrodzie dodatniej pracującej powyżej pewnego granicznego potencjału.

W kolejnych etapach swych badań doktorant badał ogniwa, w których obie pracujące elektrody zawierały elektrody interkalacyjne (katoda LMO, anoda LTO). W eksperymentach prowadzonych w laboratoryjnym układzie z litową elektrodą odniesienia udało mu się pomyślnie zbilansować masy obu elektrod i uzyskać baterie, które po wielu cyklach pracy i rozładowania dużymi prądami zachowały do 55% swojej początkowej pojemności przy bardzo dużych wartościach energii (rzędu 90 Wh/kg) i mocy (blisko 1500W/kg), co można uznać za wynik bardzo przyzwoity. Gorsze rezultaty uzyskał dla baterii, którą zbudował w komercyjnej konfiguracji monetowej gdyż brak możliwości kontroli potencjałów półogniw prowadził do niekorzystnych nieodwracalnych zmian struktury materiału katodowego. W tym stanie rzeczy pilnym zadaniem wydaje się być sprawdzenie jak w tych warunkach poradzą sobie badane wcześniej modyfikowane materiały katodowe zawierające pochodne glinu, ceru lub żelaza.

Doktorant podjął też próbę zastąpienia komercyjnego separatora i standardowego elektrolitu ciekłego, elektrolitem żelowym otrzymanym w Instytucie Chemii Przemysłowej. W elektrolicie tym fazę ciekłą stanowił roztwór soli litowej imidu kwasu trifluorometanosulfonowego (LiTFSI) w cieczy jonowej, a rusztowaniem była odpowiednio dobrana matryca poliuretanowa. Można mieć było nadzieję, że tak dobrany układ zwiększy znacznie bezpieczeństwo użytkowania baterii wskutek wyeliminowania lotnych rozpuszczalników i anionów rozkładających się z wydzieleniem fluorowodoru. Niestety pojemność baterii z elektrolitem żelowym bardzo szybko ulegała obniżeniu w czasie ładowania i rozładowywania. Sądzę, że jedną z przyczyn tego zjawiska może być duże stężenie anionów TFSI wprowadzanych do układu i w postaci soli litowych i w postaci cieczy jonowej. Ich migracja w czasie ładowania i pracy może obniżać efektywność transportu kationów

litowych szczególnie na granicy faz z elektrodami. Wydaje się, że o wiele lepszym rozwiązaniem będzie użycie w tego typu elektrolitach ciekłych soli litowych z dużymi anionami o niewielkiej mobilności. W sumie jednak wartość rezultatów uzyskanych przez doktoranta oceniam bardzo wysoko zarówno z punktu widzenia badań podstawowych w obszarze chemii materiałów jak i wstępnej fazy badań nad technologią wytwarzania nowego typu ogniw litowo-jonowych. Pozwalają one znacznie lepiej zrozumieć naturę procesów fizykochemicznych, które odgrywają kluczową rolę w czasie długotrwałej eksploatacji tych ogniw, a także stanowią dobrą bazę do dalszej optymalizacji właściwości elektrochemicznych materiałów tlenkowych, z których wykonana jest katoda. W tym celu szereg eksperymentów trzeba będzie przeprowadzić metodą „czarnej skrzynki” w poszukiwaniu zależności wieloparametrowych. Na przykład przy optymalizacji składu elektrod trzeba będzie w zaplanowany sposób zmieniać zawartość wszystkich składników elektrody i wielkość prądu rozładowania, aby wyznaczyć równanie empiryczne pokazujące wpływ tych czynników na pojemność ogniwa, ale na takie próby przyjdzie czas, gdy materiały elektrodowe zostaną już ostatecznie wytypowane.

Rozprawa doktorska, która powstała w wyniku realizacji tego projektu badawczego ma klasyczną postać małej monografii, której blisko połowę (około 100 stron) stanowi opis, dyskusja i podsumowanie wyników własnych. Poszczególne rozdziały pokazują, w jaki sposób realizowane były kolejne cele cząstkowe. Uzyskane rezultaty są często konfrontowane z osiągnięciami innych badaczy i na każdym etapie doktorant starał się ocenić, co już udało się pomyślnie rozwiązać, a nad czym trzeba jeszcze popracować. Lektura tych rozdziałów nie pozostawia wątpliwości, że mgr Bartosz Hamankiewicz jest utalentowanym, świetnie wykształconym elektrochemikiem, który potrafi zaplanować i zrealizować trudny projekt badawczy leżący na pograniczu badań podstawowych i stosowanych. Bardzo dobre wrażenie sprawia też część poświęcona metodyce prowadzonych badań, która pokazuje, że doktorant nie tylko zna podstawy teoretyczne metod eksperymentalnych, którymi się posługuje, ale też potrafi je przedstawić w przystępny sposób, ze sporym talentem dydaktycznym. W części literaturowej na szczególne uznanie zasługuje bardzo profesjonalny przegląd prac pokazujących zalety i wady LMO, jako potencjalnego materiału elektrodowego oraz bardzo szczegółową i krytyczną charakterystykę wcześniej badanych ogniw, w której jako anodę użyto TLO. Przegląd ten oparł na analizie około 120 prac w większości z ostatniej dekady. W moim przekonaniu dokonał on trafnego wyboru i z

setek prac poświęconych tym zagadnieniom wybrał te, które dobrze ilustrują podstawowe strategie zmierzające do poprawy właściwości elektrochemicznych materiałów i ogniw wykorzystujących tlenki zdolne do interkalacji kationów litowych. Pozostałe rozdziały w tej części mają charakter bardzo ogólnego wprowadzenia w świat ogniw litowo-jonowych, materiałów katodowych i elektrolitów stosowanych w tych ogniwach. Sądzę, że większość zawartych w nich informacji jest bardzo użyteczna dla czytelnika, który, na co dzień nie para się elektrochemią i pozwala mu łatwo zrozumieć dalsze wywody autora. Krytycznie oceniam jedynie fragment poświęcony elektrolitom stałym gdzie autor posłużył się klasyfikacją lansowaną głównie przez elektrochemików chińskich, którzy nie zawsze rozumieją naturę transportu jonów w tych układach i rolę, jaką w nich spełnia polimer. Do jednego kotła wrzucony został poli (tlenek etylenu), który może sam działać, jako stały rozpuszczalnik, polimery polarne, które zawierają segmenty dobrze rozpuszczalne w ciekłych rozpuszczalnikach soli litowych i służą, jako rodzaj elastycznego rusztowania w żelach polimerowych i wreszcie polimery takie jak polietylen czy polipropylen, które są na działanie tych rozpuszczalników bardzo odporne, a transport jonów odbywa się jedynie w wydrążony porach. Z dużą ostrożnością podchodziłbym też do informacji o znakomitych parametrach elektrolitów, w których się miesza wszystko ze wszystkim, bo w dużej mierze są to odgrzane stare koncepcje, które 15-25 lat temu w rękach europejskich badaczy przynosiły umiarkowanie pozytywne efekty, a teraz nagle zaczęły sprawiać cuda.

Rozprawa jest napisana ładnym żywym językiem. Co pewien czas zdarzają się jednak niechlujstwa jak na przykład „egzaminowanie elektrod” czy nagminnie powtarzające się określenie tlenki litowo-jonowe. Spowodowały one jedynie krótkotrwałą irytację, lecz nie popsuły mojego bardzo dobrej opinii o pracy doktorskiej magistra Bartosza Hamankiewicza. Nie mam wątpliwości, że spełnia ona wszystkie ustawowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim a jej autor zasługuje na uzyskanie stopnia naukowego doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia. Z pełnym przekonaniem rekomenduję, więc Radzie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego dopuszczenie pana magistra Bartosza Hamankiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Uważam też, że Rada Wydziału powinna rozważyć możliwość wyróżnienia tej rozprawy. Jako pracownik uczelni technicznej szczególnie doceniam to, że doktorantowi udało mu się w sposób harmonijny połączyć prowadzone na wysokim

poziomie badania o charakterze podstawowym z klarownie wytyczonymi zadaniami o charakterze aplikacyjnym? Dzięki temu mógł on z jednej strony przeprowadzić bardzo subtelne rozważania wnoszące istotny postęp do teorii przemian elektrochemicznych (np. dobrze udokumentowany wniosek o aktywnej roli warstwy pasywacyjnej katody w procesach elektrodowych w pracujących ogniwach), a z drugiej strony często dość boleśnie pokazać, jakie ograniczenia i nowe problemy pojawiają się, gdy uważane za atrakcyjne z punktu naukowego materiały mają niezawodnie funkcjonować w baterii przez dłuższy okres czasu.

Część wyników omawianych w pracy doktorskiej została już opublikowana w dwóch artykułach, które ukazały się w cenionych czasopismach specjalistycznych *Solid State Ionics* i *Electrochimica Acta*. Doktorant jest też współautorem 2 zgłoszeń patentowych oraz 3 innych bardzo wartościowych publikacji poświęconych charakterystyce materiałów elektrodowych z których jedna opublikowana w roku 2014 była już cytowana ponad 30 razy. Sądzę, że podobny potencjał mają też pewne nieopublikowane jeszcze, a świetnie udokumentowane fragmenty pracy, na przykład wspomniane już drobiazgowo śledztwo w sprawie roli nanocząstek srebra w materiałach elektrodowych.

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

tel.: (0-22) 628 6359; (0-22) 234 7303

fax: (0-22) 234 7279; (0-22) 628 2741

E-mail: EVALA@CH.PW.EDU.PL

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Florjańczyk

Warszawa, dnia 29 stycznia 2016 r.

Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgra Bartosza Hamankiewicza zatytułowanej „ Właściwości elektrochemiczne modyfikowanego tlenku litowo-manganowego o strukturze spinelu jako nowego materiału katodowego w ogniwach litowo-jonowych”

W swojej recenzji bardzo wysoko oceniłem poziom merytoryczny rozprawy i uważam, że Rada Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego powinna rozważyć możliwość jej wyróżnienia. Jako pracownik uczelni technicznej szczególnie doceniam to, że doktorantowi udało mu się w sposób harmonijny połączyć prowadzone na wysokim poziomie badania o charakterze podstawowym z klarownie wytyczonymi zadaniami o charakterze aplikacyjnym. Dzięki temu mógł on z jednej strony przeprowadzić bardzo subtelne rozważania wnoszące istotny postęp do teorii przemian elektrochemicznych (np. dobrze udokumentowany wniosek o aktywnej roli warstwy pasywacyjnej katody w procesach elektrodowych w pracujących ogniwach), a z drugiej strony często dość boleśnie pokazać, jakie ograniczenia i nowe problemy pojawiają się, gdy uważane za atrakcyjne z punktu naukowego materiały mają niezawodnie funkcjonować w baterii przez dłuższy okres czasu.

Część wyników omawianych w pracy doktorskiej została już opublikowana w dwóch artykułach, które ukazały się w cenionych czasopismach specjalistycznych *Solid State Ionics* i *Electrochimica Acta*. Doktorant jest też współautorem 2 zgłoszeń patentowych oraz 3 innych bardzo wartościowych publikacji poświęconych charakterystyce materiałów elektrodowych z których jedna opublikowana w roku 2014 była już cytowana ponad 30 razy. Sądzę, że podobny potencjał mają też pewne nieopublikowane jeszcze, a świetnie udokumentowane fragmenty pracy, na przykład wspomniane już drobiazgowo śledztwo w sprawie roli nanocząstek srebra w materiałach elektrodowych.



22 styczeń, 2016 r.

Dr hab. Marek Szklarczyk
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr-a Bartosza Hamankiewicza
z tytułowanej**

**„Właściwości elektrochemiczne modyfikowanego tlenku litowo-manganowego o strukturze
spinelu jako nowego materiału katodowego w ogniwach litowo-jonowych”**

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. Andrzej Czerwiński.

Rozprawa dotyczy baterii litowo-jonowych obecnie najbardziej użytkowo atrakcyjnych i perspektywicznych. Ciągłe jednak uważa się, że parametry elektryczne tych źródeł energii mogą być znacznie poprawione podobnie jak i ich żywotność. Nie mam wątpliwości, że praca dotyczy ważnych zarówno naukowo jak i użytkowo problemów.

Głównym celem pracy było poszukiwanie nowego materiału elektrodowego do konstrukcji wydajnych baterii litowo-jonowych oraz powiązanie właściwości praktycznych nowego materiału z jego właściwościami chemicznymi. Celami pośrednimi/etapami prowadzącymi do realizacji wyznaczonych celów był opis procesów zachodzących w trakcie ładowania i rozładowania ogniwa, powiązanie parametrów interkalacji i de-interkalacji jonu Li^+ (dyfuzja i oporność oraz struktura krystalograficzna badanych materiałów) z parametrami praktycznymi (pojemność właściwa, liczba cykli ładowania/rozładowania, wydajność prądowa).

Przedstawiona praca została wykonana w ramach realizacji projektu „LION” prowadzonego przez Uniwersytet Warszawski, Politechnikę Warszawską, Instytut Chemii Przemysłowej (IChP), Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw oraz Instytut Materiałów Elektronowych (ITME). Celem tego przedsięwzięcia było badanie i rozwój technologii jonowych baterii litowych o zmodyfikowanych komponentach. Autor rozprawy był jednym z wykonawców tego dużego przedsięwzięcia badawczo-rozwojowego. Już na wstępie chciałbym podkreślić wyjątkowo rzetelny i odpowiedzialny opis wkładu Autora w to przedsięwzięcie polegający między innymi na wymienieniu osób, z którymi współpracował, dzięki czemu łatwo można ocenić pracę i wysiłek Autora włożony w wykonanie pracy doktorskiej.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów; rozdziału 1. „Założenia i cel pracy”, str. 2, rozdziału 2. „Część literaturowa”, str. 65, rozdziału 3. „Metodyka”, str. 32, rozdziału 4. „Wyniki eksperymentów”, str. 110, rozdziału 5. „Podsumowanie”, str. 5, rozdziału 6. „Bibliografia”, str. 14, oraz rozdziału 7. „Publikacje”, str. 1. Uważam podział pracy za właściwy podobnie jak i wzajemny stosunek objętości poszczególnych rozdziałów. Dodatkowo praca zawiera spis symboli (może nieco za skromny), co ułatwia czytanie przedstawionej pracy.

Omówienie rozdziału 1. Założenia i cel pracy (str. 3 - 4)

Po kilku wierszowym wstępie Autor, jako cel pracy określił opis procesów zachodzących podczas ładowania i rozładowania ogniwa zawierającego badany związek po stronie elektrody dodatniej baterii, oraz powiązanie podstawowych parametrów interkalacji i deinterkalacji Li^+ , takich jak współczynnik dyfuzji Li^+ czy rezystancja poszczególnych zjawisk zachodzących w ogniwie, z pojemnością właściwą, odpornością cykliczną i wydajnością prądową, czyli czynnikami warunkującymi potencjalną możliwość wykorzystania związków w odwracalnej baterii litowej. Następnie zostały krótko opisane założenia i etapy mające prowadzić do zrealizowania celu. Opis jest jasny, zwięzły i zgodny z opisanymi w rozprawie badaniami.

Omówienie rozdziału 2. Część literaturowa (str. 5 - 69) oraz rozdziału 6. Bibliografia (str. 219 - 232)

Część literaturowa stanowi około 35% całej pracy, co jest właściwym stosunkiem. Tekst jest dobrze zredagowany oraz Autor w wielu miejscach popisał się swadą pisania. Na podstawie części „Wprowadzenie” można się zorientować, że autor dokonał bardzo szerokiego przeglądu literaturowego, o czym dowodzi również bibliografia (Rozdział 6). Na kolejnych stronach (9-11) zostały przedstawione warunki konieczne dla ogniw mających być stosowanymi w praktyce oraz trudności spotykane w dziedzinie badań, której dotyczy praca. Tę część pracy Autor niezbyt szczęśliwie zatytułował „Pojęcia podstawowe”, raczej powinien on brzmieć „Właściwości podstawowe”. W tej części znajduje się interesujący opis powiązania budowy elektronowej z możliwościami interkalacyjnymi różnych grup związków dowodzący zagłębieniu się Autora w tematykę podstawową.

Następnie Autor w sekcji 2.2 przedstawił termodynamiczny opis badanego układu. Podany jest opis występujących potencjałów na granicy faz, rozważania dotyczące odwracalności procesów. Dalej Autor dyskutuje rodzaje oporów występujące w jego układzie oraz ich zależność od morfologii fazy elektrody. Część ta kończy się przedstawieniem i omówieniem jednej z podstawowych zależności w dziedzinie ogniw, może nawet najważniejszej, czyli zależności napięcia (V) ogniwa od jego pojemności właściwej (mAh/g).

Zdaniem recenzenta w tej części pracy Autor mógłby kilka zdań poświęcić nomenklaturze dotyczącej nazewnictwa elektrod (katoda/anoda) oraz znakom prądu, czy też potencjału, ponieważ w swojej pracy ma do czynienia z dwoma różnymi konwencjami, elektrochemiczną oraz ogniwową, tym bardziej, że na stronie 13 Autor podaje równania reakcji elektrodowych, a w dalszej części omawia przepływ prądu. Część ta zakończona jest ważnymi definicjami parametrów ogniwa.

Od strony 19 przedstawiona jest krótka charakterystyka materiałów katodowych stosowanych przy konstrukcji elektrod dodatnich takich jak LiMeO_2 , Tlenki warstwowe, fosfooliwiny oraz związki spinelowe. Sposób przedstawienia pokazuje, że Autor jest bardzo zainteresowany strukturą krystalograficzną badanych materiałów i jej powiązaniem z parametrami ogniw. W trakcie omawiania (str. 20) Autor powinien zwrócić większą uwagę na systematyczne stosowanie określeń teoretycznej pojemności i pojemności właściwej. Pojemność właściwa też może być teoretyczną, należy to jednak zdefiniować. Na str. 19 Autor omawia budowę krystalograficzną LiMnO_2 i zamieścił jej rysunek, niestety brak jest na rysunku oznaczeń osi krystalograficznych oraz używanych w tekście symboli A, B, C. W części poświęconej związkom spinelowym powinien być przedstawiony schemat krystalograficzny tych związków tak jak w częściach poświęconych innym rodzajom związków.

Na kolejnych stronach Autor opisuje elektrolity stosowane w ogniwach litowo-jonowych. Przedstawiony jest właściwy podział elektrolitów oraz podana jest ich charakterystyka. Omówione są ich wady i zalety. Na str. 29 Autor przedstawił interesującą tabelę dotyczącą matryc polimerowych

podsumowującą zależność stabilności i przewodnictwa polimeru od rodzaju wypełniacza zastosowanego w separatorze polimerowym. W tej części, str. 26 Autor powinien rozważyć nie tylko przewodnictwo jonowe polimerów, ale również możliwości przewodnictwa elektronowego tych materiałów, które jest znane od wielu lat.

Podrozdział 2.3 poświęcony jest tlenkowi LiMn_2O_4 o strukturze spinelu. Autor dyskutuje w nim jego właściwości krystalograficzne w połączeniu z elektrochemicznymi oraz możliwe sposoby jego modyfikacji. Autor dyskutuje zalety i wady tego materiału oraz przedstawia sposoby poprawy możliwości magazynowania energii. Przedstawia to między innymi na tle krystalografii tego związku. Niestety nie do końca przejrzysta jest ta krystalograficzna dyskusja, ponieważ Autor omawiając centra krystalograficzne (str. 32) nie zdefiniował ich na rysunku. Podobny problem występuje też na str. 44 i 45. Na str. 33 Autor anonsuje opis właściwości elektrochemicznych jednak ta sekcja jest głównie poświęcona bardzo dobremu opisowi różnych rodzajów syntezy i właściwościom związków otrzymanych danym sposobem. W tej części Autor wprowadza pojęcia zniekształcenia Jahna-Tellera, jednak go nie wyjaśnia. Niezbyt szczęśliwe jest sformułowanie „... dobre właściwości elektrochemiczne..”, bo co to znaczy? W dalszej części Autor ciekawie opisuje struktury wielowymiarowe przedstawiając ich zdjęcia mikroskopowe oraz omawia różnice w parametrach ogniw przygotowanych w oparciu o nie. Na końcu tej części Autor dokonał podsumowania omawianych w literaturze możliwych kierunków rozwoju. Część ta jest dobrze i ciekawie napisana. Autor powinien jednak zwracać większą uwagę i unikać sformułowań typu „... skutkującym szybkim transportem elektronowym..” (str. 40) bez podania wartości stałej szybkości bądź porównania z innym procesem. Zapewne jednak wraz z doświadczeniem Autora tego typu przejęzyczenia nie będą się Autorowi już zdarzały.

Od str. 43. Autor zaczyna omawiać sposoby modyfikacji tlenku LiMn_2O_4 , domieszkowanie różnego rodzaju metalami, kationami metali, otoczkami tlenkowymi, oraz przewodzącymi warstwami powierzchniowymi. Omówione są zmiany właściwości elektrycznych danych elektrod oraz wady i zalety poszczególnych rozwiązań. Jest to część przeglądu literaturowego, której informacje były najbardziej potrzebne Autorowi w trakcie wykonywania pracy i Autor pokazał odczytanie i zrozumienie literatury. Muszę jednak zwrócić uwagę na nie do końca prawidłowy zapis reakcji zamieszczonych na str. 43. Na przykład równanie 2.3.4, występuje w nim wartość „x”, której granice nie są zdefiniowane w związku z czym jeśli wartość tę przyjmie się za ≤ 1 to bilans prawej i lewej strony równania będzie nieprawidłowy. Autor powinien też przeprowadzić dyskusję zmian wartościowości Mn w tych reakcjach. Właściwym też by było podanie potencjałów omawianych reakcji. W części tej Autor zaczyna wyrażać prąd w jednostkach C (str. 46) i czyni to w wielu miejscach w pracy. Takie wyrażenie jest zwyczajowe w dziedzinie przedstawionej pracy, jednak w związku z tym, że powszechnym symbolem jednostki prądu jest A Autor powinien zamieścić komentarz dotyczący takiej zamiany.

Na kolejnych stronach, podrozdział 2.4 Autor opisuje ogniwa zbudowane w oparciu o materiały litowo-manganowe (LMO) oraz litowo-tytanianowe (LTO) oraz ich modyfikacje. Autor dyskutuje również wpływ elektrolitu na parametry ogniw, co nie jest częste. Przedstawiona charakterystyka jest dogłębna oraz odpowiednio krytyczna. Podkreślić należy omówienie nie tylko parametrów ogniw i składu chemicznego, ale również zainteresowanie Autora ich konstrukcją, która to wiedza może zaowocować umiejętnością zbudowania/zaprojektowania ogniwa praktycznego i gotowego do użytku. Na końcu tego rozdziału Autor przedstawił bardzo interesującą czterostronicową tabelę podsumowującą właściwości ogniw LTO/LMO podkreślając w niej rolę elektrolitu. Przygotowanie takiej tabeli bez wątplenia pokazuje znajomość literatury oraz dokładnego się z nią

zapoznania. Wydaje się jednak, że dwa pierwsze wiersze dotyczą tego samego ogniwa. Jest wspólny autor obu publikacji, M. M. Thackeray. W podsumowaniu tego rozdziału Autor słusznie zauważa, że ciągle najważniejszym problemem do rozwiązania jest dobór elektrolitu zapewniającego odpowiednią szybkość dyfuzji.

Autor do swoich rozważań i opisu obecnego stanu wiedzy dotyczącej jego tematyki dobrał odpowiednie prace oryginalne. Niewielka liczba prac przeglądowych dowodzi zapoznaniu się Autora z cytowanymi pracami oryginalnymi. Na plus zaliczam również brak odnośników do ogólnej wiedzy na stronach internetowych.

Omówienie rozdziału 3. Metodyka (str. 71 -102)

Rozdział ten poświęcony jest opisowi przygotowania materiałów elektrodowych, ogniów oraz opisowi stosowanych technik doświadczalnych.

Autor podaje dokładny opis przygotowania badanych substancji elektrodowych jak i konstrukcji samych elektrod. W tej części brakuje rysunku, chociaż schematycznego, pokazującego budowę elektrody, co Autor zrobił dla ogniów (Rys. 3.2.1 i 3.2.3). Opisując swoje naczynko doświadczalne Autor powinien też podać wielkość pracującą badanych elektrod i przeprowadzić dyskusję nad różnicą pomiędzy powierzchnią rzeczywistą, a geometryczną. Na str. 78 i 79 Autor przedstawił zmiany potencjału elektrody pomocniczej w trakcie procesów ładowania i rozładowania wskazując na ich powiązanie z parametrami elektrody badanej. Próbuje też te zmiany wyjaśnić. Chyba jednak zbyt pochopnie identyfikuje różnicę potencjałów pomiędzy maksimami anodowym i katodowym w wielkości 5 mV z różnicą w energii aktywacji tych dwóch procesów. Opisany powinien być zarówno mechanizm reakcji katodowej jak i anodowej i wskazany proces odpowiedzialny za zmianę energii. Dalej, tak niewielka zmiana, która powinna zresztą zostać wskazana na rysunku, powinna być udokumentowana statystyką, czyli powinien być podany błąd pomiarów. W opisie Rys. 3.2.2. powinna być podana wartość prądu, dla jakiej zarejestrowano zmiany potencjałów. Rozważania przedstawione na dole str. 79 oraz na str. 80 trudno nazwać opisem metodyki. Są to raczej wyniki doświadczalne i powinny się znaleźć w części doświadczalnej.

Na str. 74 Autor stwierdza, że nie opisał w swojej pracy wszystkich przeprowadzanych badań, a tylko te, które rokują na praktyczne zastosowanie. Rozumiem chęć oszczędności miejsca i czasu promotora oraz recenzentów, ale podanie, choćby w postaci listy wszystkich zbadanych układów pozwoliłoby na pełniejszą ocenę pracy i wysiłku włożonego przez Autora w wykonaną pracę doktorską, dodatkowo byłoby informacją dla czytelników, jakimi układami nie warto się zajmować.

Jak wspominałem powyżej przedstawiona praca powstała w ramach dużego projektu LION. Autor na str. 75 przedstawił tabelę, w której pokazującą, kto za co był odpowiedzialny zaznaczając co sam zrobił. Jest to właściwy sposób postępowania w przypadku współpracy. Nie do końca się zgadzam z informacjami w kolumnie trzeciej tabeli dotyczącej informacji na temat interpretacji. Tekst recenzowanej pracy wskazuje, że Autor brał udział również w interpretacji wyników otrzymanych, np. techniką XRD, czy też LPSA.

W części 3.2.3 Autor opisuje stosowane przez siebie techniki, czyli techniki elektrochemiczne, metodę badania powierzchni rzeczywistej poprzez adsorbcję gazu obojętnego (BET) oraz spektroskopię Mössbauera. Część ta jest bardzo usystematyzowana i podane informacje są wystarczające do stwierdzenia dobrego przygotowania teoretycznego Autora do przeprowadzenia doświadczeń. Na podkreślenie zasługuje część poświęcona spektroskopii impedancyjnej oraz badaniu adsorbcji gazów. W obu przypadkach wskazano logiczny związek z tematem pracy, w pierwszym przypadku poprzez możliwość określenia współczynników dyfuzji, zaś w drugim poprzez omówienie zjawiska kondensacji.

Autor nie ustrzegł się jednak również pewnych nieścisłości, czy też niezbyt szczęśliwych sformułowań. Np., co to znaczy „...synergiczny opis..” (str. 73), czy też „dyfuzja półnieskończona

liniowa” (drugi paragraf str. 85). Również w związku z tym, że badane układy to układy ciała stałe/ciecz można by się spodziewać dyskusji zjawiska dyfuzji nie tylko w fazie stałej, ale również i ciekłej szczególnie, że Autor korzysta z równania Randlesa-Ševčika stosowanego dla roztworów ciekłych i taka dyskusja z podaniem założeń stosowalności dla roztworów stałych byłaby bardzo ciekawa. Pytaniem jest oczywiście stosowalność tego równania do dyfuzji w fazie stałej. Dalej na str. 87 Autor podaje parametry możliwe do wyznaczenia z badań chronopotencjometrycznych, ale nie opisuje jak to zrobić. Na dole tej samej strony Autor przedstawia wartość pojemności teoretycznej, ale nie podaje jak to obliczono.

Jak zaznaczyłem powyżej zagadnienie adsorpcji jest częścią wyróżniającą się, można jedynie odczuć pewien niedosyt z powodu braku wykresów wszystkich omawianych izoterm, a nie tylko Langmuira. Powinny też być podane odnośniki do każdego z równań. Podobny zarzut, to znaczy potrzeba rysunku dotyczy tekstu poświęconego spektroskopii Mössbauera, rysunek pokazujący przejścia energetyczne z wyróżnieniem tych, które widzimy na widmie bardzo by uatrakcyjnił ten opis.

Podsumowując, część ta napisana jest poprawnie z kilkoma wyróżniającymi się fragmentami. Niektóre podane powyżej braki zapewne wynikają z braku jeszcze doświadczenia Autora w pisaniu dużych prac, ale nie wpływają na moją ogólną pozytywną ocenę tej części.

Omówienie rozdziału 4. Wyniki eksperymentów (str. 103 - 212)

W rozdziale tym zamieszczona jest również dyskusja wyników, może więc tytuł powinien brzmieć „Wyniki doświadczeń i ich dyskusja”?

Autor przedstawia wyniki i ich dyskusję dotyczącą tlenku litowo-manganowego, LiMn_2O_4 (str. 105-145) jego powierzchniowej modyfikacji poprzez pokrycie CeO_2 (str. 147-158) oraz objętościowymi modyfikacjami poprzez inkorporację Fe, Al i Ag (str. 159-195). W ostatniej części (str. 197-211) Autor przedstawia wyniki dotyczące ogniwa składającego się z $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (elektroda ujemna), LiMn_2O_4 (elektroda dodatnia). Elektrolitem był dla porównania standardowy elektrolit, 1 M LiPF_6 , oraz przygotowany między innymi przez Autora nowatorski elektrolit poliuretanowy.

Autor umiejętnie wykorzystuje wyniki doświadczalne oraz ciekawie porównuje wyniki otrzymane za pomocą różnych technik tłumacząc niejasności wyników otrzymanych za pomocą jednej techniki wynikami drugiej. Przykładem takiego postępowania jest dyskusja struktury LiMn_2O_4 na podstawie wyników XRD oraz widma rozpraszania ramanowskiego i dopełnienie tej dyskusji wynikami analizy wielkości cząstek (LPSA). Dzięki takiemu postępowaniu możliwe było zaproponowanie miejsc sieciowych manganu w badanych krystalitach. Całość krystalograficzno-morfologicznej dyskusji dopełniona jest zdjęciami mikroskopowymi (SEM). Wyniki te Autor umiejętnie łączy z zależnością ładowania/rozładowania dyskutując zmianę rodzaju fazy, morfologii oraz stechiometrii badanego związku. Korzystając z techniki woltamperometrycznej Autor wyznaczył współczynnik dyfuzji nie tylko dla procesu anodowego, ale również dla katodowego. Wyznaczoną różnicę wartości ciekawie tłumaczy różnym środowiskiem jonów w obu procesach. W rozważaniach (str. 115) tych brak jest niestety podziału na proces dyfuzji w fazie ciekłej i fazie stałej. Korzystając z techniki miareczkowania galwanostatycznego Autor wyznaczył współczynniki dyfuzji w zależności od stopnia naładowania elektrody (Rys. 4.1.12), co jest rzadkim wynikiem w tej dziedzinie. Autor dyskutuje swoje wyniki porównując otrzymane wartości współczynników dyfuzji i stara się wytłumaczyć zaobserwowane różnice wartości wynoszące nawet kilka rzędów. Niesłusznie jednak chyba stwierdza (str. 118), że współczynnik dyfuzji zależy od techniki pomiarowej. Dany parametr jest zależny od właściwości danego układu, różnice pomiędzy parametrami wyznaczonymi za pomocą różnych metod wynikają najczęściej z tego, że różne techniki wykorzystują różne często właściwości do wyznaczenia danego parametru. Pytaniem też jest, dlaczego Autor nie zastosował techniki wirującego dysku (RDC)? Autor w tych rozważaniach mógłby też wypisać reakcję chemiczną, dla

której te rozważania prowadzi. Na podstawie badań spektroskopowych i elektrochemicznych Autor ciekawie powiązał oporność z odległościami międzyatomowymi (str. 120). Ukoronowaniem tej części opisu wyników jest tabela 4.1.3, w której przedstawione są otrzymane przez Autora wartości współczynników dyfuzji oraz te, które znalazł w literaturze w zależności od zastosowanej techniki pomiarowej. Tabelaryzowanie wartości parametrów zawsze jest cenne.

Na następnych stronach Autor zajmuje się omówieniem wyników mających na celu określenie optymalnego składu, morfologii i właściwości elektrycznych badanego materiału. Liczba zastosowanych technik jest imponująca, zaś opis ich wyników jest wyjątkowo ciekawy. Można stwierdzić, że dokonano pełnej charakterystyki. Autor zoptymalizował składy chemiczne, zajmował się zależnością grubości od gęstości materiału i jej wpływem na pojemność elektryczną. Analiza zależności galwanostatycznych jest pełna i wnioski dotyczące pojemności różnych elektrod prawidłowe. Te badania umożliwiły Autorowi postawienie tezy ważnej z punktu widzenia praktycznego, a mianowicie, że najkorzystniejszą elektrycznie jest konstrukcja elektrody o grubości 3 μm przy prądzie rozładowania 30 C (oznaczenie Autora), czyli elektroda taka mogłaby być zastosowana w ogniwach wysokiej mocy. Autor z powodzeniem zastosował technikę BET do analizy wielkości rzeczywistej powierzchni oraz oszacował wielkość porów, co jest ważne mając na względzie dyfuzję jonów litu do i z elektrod w ogniwie. Trochę szkoda, że dla materiałów, dla których Autor zidentyfikował najczęściej występujące dwie wartości średnicy porów (str. 133) nie przeprowadził dyskusji, dlaczego w przypadku innych materiałów taka sytuacja nie miała miejsca i dlaczego właśnie takie a nie inne średnice porów były wyróżnione. Dla wyjaśnienia rozkładu oporów Autor zastosował technikę impedancyjną. Właściwie projektując obwód zastępczy określił wpływ poszczególnych składników układu na opór całkowity. Autor postawił ciekawą tezę, że istniejąca na powierzchni warstwa pasywna ma znacznie większy wpływ niż dotychczas sądzono. W tej części tekstu Autor ponownie pokazał umiejętność analizy i syntezy wyników otrzymanych za pomocą kilku technik, mianowicie chronopotencjometri, BET i EIS. W omawianej części Autor określił budowę LMO, która pozwala na odwracalną interkalację litu przy pojemności 148 mA/g. Wykazał, że procesy interkalacji/deinterkalacji zachodzą tylko w pewnej objętości elektrody oraz badając wpływ czynników kompleksujących używanych w trakcie syntezy dowiódł, że mają one wpływ na morfologię otrzymanych materiałów, co rzutuje na parametry elektryczne. Wykazał też, że tańsze, mniej skomplikowane metody syntezy mogą również prowadzić do otrzymania wysokowydajnych i stabilnych materiałów elektrodowych.

W omawianej części Autor nie ustrzegł się kilku nieścisłości i w niektórych fragmentach mógł poświęcić więcej miejsca dyskusji. Stwierdzając na str. 121, że zastosowany dla zwiększenia przewodnictwa węgiel jest nieaktywny elektrochemicznie powinien podać odpowiedni odnośnik, lub pokazać zależność chronowoltamperometryczną dla tego materiału w odpowiednim zakresie potencjałów. Zamieszczone wyniki SEM (Rys. 4.1.15 i 4.1.16, 4.1.22) powinny mieć pokazane czytelne skale. Nieczytelność opisu dotyczy też Rys. 4.1.19, na Rys. 4.1.27c brak jest opisu osi. W przypadku zdjęcia przekroju (Rys. 4.1.15) powinno się opisać jak przekrój został przygotowany. Na str. 127 Autor napisał, że obliczał grubość ze wzoru 4.1.5, jednak w tym wzorze nie występuje parametr grubości. Na str. 139 Autor pisze o technice chronopotencjometrycznej ($E=f(t)$) w odniesieniu do Rys. 4.1.28, tymczasem na rysunku tym nie ma osi czasu i nie ma podanej wartości prądu przeliczonej na ampery, dla jakiej zależność tę otrzymano. Brak odpowiedniej wartości prądu dotyczy również Rys. 4.1.29.

Jednym z problemów w zastosowaniu ogniw jest problem ograniczonej wytrzymałości na procesy ładowania/rozładowania. Degradacja materiału elektrodowego związana z rozpuszczaniem manganu jest często związana z zachodzącymi zmianami powierzchniowymi. Autor, jako ochronę przed tymi zmianami zastosował modyfikację powierzchniową poprzez pokrycie LiMn_2O_4 warstwą

tlenku ceru, CeO_2 (opis str. 147-158) zwaną przez Autora otoczką. Trudno ocenić skuteczność pokrycia, ponieważ fragment dysertacji dotyczący tego zagadnienia jest niejasny, str. 148. Z jednej strony na podstawie pomiarów XRD Autor stwierdza „Obecność refleksów pochodzących od CeO_2 oraz LiMn_2O_4 wskazuje, że tlenek ceru IV nie występuje w zsyntezowanym materiale w postaci otoczki ziaren, ale istnieje, jako odrębna faza.”, z drugiej zaś strony Autor pisze „Analiza XRD potwierdziła skuteczność zastosowanej syntezy w przygotowaniu tlenku litowo-manganowego modyfikowanego CeO_2 [235].”. Pytanie więc brzmi, czy tą oczekiwaną strukturą miało być pokrycie powierzchniowe zabezpieczające przed rozpuszczaniem, czy też formowanie domen zwiększających ewentualnie przewodnictwo. Z przedstawionych wyników (Rys. 42.1, 4.2.2 i 4.2.3) raczej jasnym jest, że w przygotowanym materiale znajdują się domeny CeO_2 . Morfologia badanych materiałów została następnie powiązana z parametrami elektrycznymi. Autor wykrył ciekawy efekt, to znaczy, że najlepszym rozwiązaniem, największa pojemność elektryczna, jest materiał zawierający tylko 1% tlenku ceru, czyli najmniej z badanych stężeń. Pokreślić należy, że parametry elektryczne badanego przez Autora materiału elektrodowego okazały się lepsze od uznanego wyniku Arumugama (D. Arumugam and G.P. Kalaignan. „Synthesis and electrochemical characterization of nano- CeO_2 -coated nanostructure LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries”, *Electrochimica Acta*, 55(28):8709–8716, 2010). Na zakończenie tej części brak jest nieco dyskusji, dlaczego wraz ze wzrostem stężenia tlenku ceru pogarszają się parametry elektryczne LiMn_2O_4 ?

Przedostatnia część opisu i dyskusji wyników poświęcona jest objętościowym modyfikacjom LiMn_2O_4 poprzez inkorporację Fe, Al i Ag w miejsca krystalograficzne manganu (str. 159-195). Metale, których wpływ Autor zbadał to Fe, Al i Ag. Autor zakłada, że jony tych metali nie są aktywne elektrochemicznie w badanym zakresie potencjałów (str. 159). Takie stwierdzenie powinno być poparte bądź własnymi wynikami, np. zależność i-E, bądź odnośnikami, a tego jest brak. Autor w systematyczny sposób za pomocą techniki XRD, Ramana i Mössbauera bada sposób inkorporacji jonów w sieci, dzięki czemu mógł dokładnie określić krystalograficzne pozycje, w których jon danego metalu zastąpił jon Mn. Podobnie jak w przypadku tlenku ceru zostały przeprowadzone badania w zależności od stężenia danego jonu metalu. Została też określona porowatość badanych materiałów. Autor przeprowadził ciekawą dyskusję na podstawie badań impedancyjnych. Wyznaczając wielkości oporów w przypadku inkorporacji Fe uzależnił je od wielkości ziarna oraz tworzenia się warstwy pasywnej na ich powierzchni, czym stara się wytłumaczyć wielkość współczynnika dyfuzji. Dyskusja ta doprowadziła Autora do interesującej tezy, a mianowicie, że procesy zachodzące w ogniwie litowo-jonowym przy małym obciążeniu determinowane są przez skład związku czynnego, a przy dużych obciążeniach dominujący wpływ ma struktura i morfologia materiału. Ponownie jak w przypadku tlenku ceru według wyników Autora najbardziej obiecującym praktycznie stężeniem Fe jest najmniejsze stężenie badane.

Badania inkorporacji Al. wykazały, że w przeciwieństwie do Fe układ taki nie jest krystalograficznie homogeniczny. Na str. 176 znajduje się nieco zaskakujące stwierdzenie „Dodatkowo analiza XPS wykazała, że dla wszystkich próbek, oprócz $\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$, glin lokuje się przy powierzchni ziarna.” W części metodycznej Autor nic nie wspomina o technice XPS. Zamieszczając takie stwierdzenie Autor powinien wyjaśnić, jak analiza XPS została wykonana. Czy było to badanie przekroju, czy były to badania zależności kątowej, czy wreszcie była to analiza próbek trawionych jonowo? Każdy z tych sposobów jest stosowany, ale dyskusja może być różna. Na Rys. 4.3.10 Autor zamieścił szereg zdjęć SEM. Są one bardzo informacyjne, ale bez poparcia mapowaniem EDS trudno jest przeprowadzać taką dyskusję jak na str. 176, ponieważ bez wyników EDS trudno jest stwierdzić miejsce położenia danego pierwiastka. Podobnie jak i w innych przypadkach Autor stabelaryzował otrzymane wyniki morfologiczne. W przypadku tego układu Autor wykrył ciekawą zależność, a mianowicie maksimum wielkości ziarna zaobserwował przy średnich stężeniach Al.

Ciekaw jestem interpretacji Autora tej obserwacji. Autor wykazał doskonałą odporność układu na wysokie prądy oraz stabilność w procesach ładowania/rozładowania (zbadano 1000 cykli!) badanych materiałów. W trakcie badań elektrochemicznych Autor zastanawia się też nad różnicą zależności galwanostatycznych w obecności Al. polegającą na zaniku dwóch plateau. W tym miejscu Autor powinien się zastanowić nad wpływem dużego oporu warstw tlenku aluminium na zależności prądowe. Związek ten jest związkiem wysoko oporowym.

Zgodnie z wynikami uzyskanymi przez Autora w przedstawionej mi pracy dodatek Ag w porównaniu z innymi metalami nie ma zasadniczego wpływu na morfologię LiMn_2O_4 . Ciekawa mogłaby być dyskusja, dlaczego? Podobnie jak i w przypadku badań nad dodatkiem Al. Autor przedstawił wyniki XPS. Trudno się jednak zgodzić ze stwierdzeniem „Analiza rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), wykonana przez Jacka Jasińskiego potwierdziła występowanie metalicznego srebra na powierzchni proszku LMO (rys. 4.4.2)”. Moje zastrzeżenie łączy się z definicją co jest powierzchnią? Jeśli rozumiemy to wyrażenie, jako pierwszą warstwę atomową to bez informacji, czy analiza XPS była prowadzona ze zmianą kąta położenia próbki w stosunku do wiązki X-ray i analizatora promieniowania, bądź wykonano profilowanie głębokościowe, trudno jest się odnieść do tych wyników. Autor dla identyfikacji gorszych parametrów elektrycznych materiałów elektrodowych zawierających Ag słusznie dokonał analizy spektroskopowej powstających w tym przypadku związków. Wynikiem tych doświadczeń jest wniosek, że wpływ na pracę ogniwa ma nie tylko tworząca się warstwa pasywna, ale również formująca się czasami warstwa osadu organicznego powstającego w trakcie rozkładu elektrolitu, która to obserwacja umożliwia określenie zakresu potencjałowego danego układu.

W ostatniej części opisu wyników (str. 197-211) Autor przedstawia wyniki dotyczące ogniwa składającego się z $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (elektroda ujemna), LiMn_2O_4 (elektroda dodatnia). Elektrolitem był przygotowany między innymi przez Autora nowatorski elektrolit poliuretanowy, a dla porównania standardowy elektrolit, 1 M LiPF_6 . Powodem takiej konfiguracji jest uniknięcie, jako składnika ogniwa metalicznego Li. Podkreślić należy, że Autor zbudował kompletne, pracujące ogniwo. Autor manipulując stosunkiem mas elektrod skonstruował baterię, która jeszcze po 1100 cyklach ładowania/rozładowania wykazywała 82% pojemności początkowej. Podkreślić należy, że badania odbywały się w warunkach wysokoprądowych w związku z tym złożony układ może mieć przyszłość do zasilania układ mechaniczno/motoryzacyjnych. Takie zastosowanie ze względów bezpieczeństwa i środowiskowych wymaga nietłotnego, stałego elektrolitu. Jako takiego rozwiązania Autor użył polimeru poliuretanowego (utwardzona mieszanina prepolimeru silikonowo-uretanowego zawierającego segmenty polisiloksanowe i poli(oksyetylenowe), soli litu (LiTFSI - $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) i cieczy jonowej bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem N-butylo-N-metylopirolidynowym (PYR14TFSI). Wykorzystując nową membranę Autor zbudował tzw. ogniwo monetowe i dowiódł, że badany przez niego układ zapewnia parametry elektryczne w wysokości 99% jakości układu ze standardowym elektrolitem, a jako wadę podaje, niską jeszcze odporność na procedury ładowania/rozładowania.

Autor w trakcie wykonywania pracy położył wyjątkowo duży nacisk na powiązanie parametrów krystalograficzno-morfologicznych z parametrami elektrycznymi badanych układów, co zaowocowało konstrukcją interesujących ogniwo o potencjale praktycznym. Podkreślić też należy wysiłek włożony w wyznaczenie współczynników dyfuzji litu. Z obowiązku recenzenckiego chciałbym zwrócić uwagę Autorowi na konieczność podawania powtarzalności i błędów pomiarów, co jest szczególnie ważne w badaniach układów z fazami stałymi, których stan, nawet przy takim samym przygotowaniu może się różnić, co ma wpływ na otrzymane wyniki.

Uwagi końcowe

Praca jest napisana przejrzysto, poprawnym językiem i jej układ jest właściwy. Autor logicznie prowadzi wywody i formułuje wnioski. Nieco niedosytu sprawia rozdział 3. Metodyka (str. 71 -102), w której brak mi opisu technik, których Autor sam nie stosował, ale korzystał z ich wyników (np. XPS), co umożliwiłoby ocenę znajomości tych technik przez Autora. Założenie tylko opisu technik używanych samodzielnie przez Autora też jest akceptowalne i zrozumiałe. Na niektórych rysunkach Autor powinien nanieść bardziej czytelne skale (kilka przykładów podałem w tekście recenzji). Autor, czyni to rzadko, ale powinien się wystrzegać stosowania spolszczonych słów anglojęzycznych jak istnieją polskie, np. koncentracja zamiast stężenia (np. str. 185 i 186). Autor powinien też wystrzegać się sformułowań typu „... synergiczny opis...”, czy też „... dobre właściwości...”, bo co to znaczy? Uwagi te nie mają wpływu na moją wysoką merytoryczną ocenę pracy.

Autor wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań oraz współpracy z innymi zespołami. Przedstawione wyniki wnoszą ważny wkład do rozwoju wiedzy na temat właściwości i budowy związków stosowanych w ogniwach i mają duży potencjał praktyczny. Pan mgr Bartosz Hamankiewicz jest współautorem pięciu prac oryginalnych i jednego zgłoszenia patentowego (drugie jest w przygotowaniu).

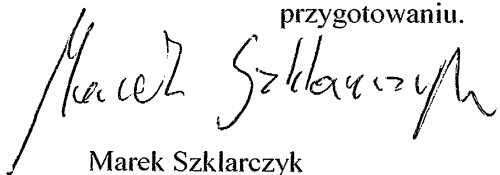
Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska spełnia kryteria ustawowe i zwyczajowe wymagania i wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o przyjęcie pracy i dopuszczenie p. mgr Bartosza Hamankiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wnoszę również do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy doktorskiej p. mgr Bartosza Hamankiewicza.

Uzasadnienie: Przedstawiona mi praca dotyczy niezwykle ważnej dziedziny, a mianowicie elektrycznych, czyli tzw. czystych źródeł energii. Autor zrealizował wyjątkowo duży program badawczy. Zbadał pięć układów elektrodowych oraz dodatkowo jeden elektrolit stały. Badania poszczególnych związków elektrodowych prowadził w różnej kombinacji stężeniowej ich składu pierwiastkowego. Autor wykazał się bardzo dużą umiejętnością stosowania wielu technik badawczych i na podstawie porównawczej dyskusji umiejętnością formułowania wniosków. Przeprowadzone badania i ich dyskusja krystalograficzno-morfologiczna są na wysokim poziomie. Autor wykazał się wysoką umiejętnością analizy wyników techniki BET i EIS, co nie jest częstą umiejętnością. Recenzowana przeze mnie praca jest przykładem bardzo dobrego połączenia badań podstawowych z praktyką.

Pan mgr Bartosz Hamankiewicz jest już współautorem łącznie pięciu prac oryginalnych, w tym również artykułów nie cytowanych w pracy, ale tematycznie bezpośrednio z nią związanych. Cztery z nich zostały opublikowane w czasopiśmie o współczynniku IF pomiędzy 4, a 5, jedno zaś w czasopiśmie o współczynniku około 2,1. Łącznie prace te były cytowane ponad 50 razy.

Chciałbym też podkreślić sukces praktyczny pracy polegający na zdefiniowaniu materiałów elektrodowych o dużej pojemności elektrycznej, np. $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 1\% \text{CeO}_2$, $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, oraz propozycja elektrolitu poliuretanowego. Zatwierdzone jest już jedno zgłoszenie patentowe, zaś drugie jest w przygotowaniu.



Marek Szklarczyk