



25 czerwiec, 2016 r.

Dr hab. Marek Szklarczyk, prof. UW

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr-a Michała Krajewskiego**

**„Modyfikowany powierzchniowo tlenek litowo-tytanowy, o strukturze spinelu jako materiał elektrodowy w ogniwie litowo-jonowym”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii. Promotorem pracy jest Pan prof. dr hab. Andrzej Czerwiński. Praca została przedstawiona na 211 stronach, zawiera sześć rozdziałów oraz 158 odnośników literaturowych. Integralną jej częścią jest kilkadziesiąt rysunków oraz kilkanaście tabel.

Głównym celem pracy było zbadanie wpływu modyfikacji powierzchniowych (grafenowych, cynowych, miedziowych, miedziowo-srebrnych oraz srebrnych) na właściwości elektrochemiczne tlenku litowo-tytanowego (LTO) mając na względzie wykorzystanie tego związku w bateriach litowo-jonowych. Cel pracy autor zrealizował poprzez badania ziarnistości otrzymanych materiałów, ich przewodnictwa, odporności elektrycznej na obciążenia prądowe i w zależności od czasu jak i liczby cykli, badanie współczynników dyfuzji oraz oporu poszczególnych elementów systemu, które to właściwości odniósł do procesów interkalacji i de-interkalacji jonu  $\text{Li}^+$ .

Autor w swojej pracy korzystał z wyników otrzymanych za pomocą metod umożliwiających badania strukturalne i określenie składu chemicznego (dyfrakcja rentgenowska, XRD, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, XPS), morfologiczne (mikroskopia elektronów wtórnych, SEM, mikroskopia transmisyjna, TEM), elektrochemiczne (chronopotencjometria, CP, chronowoltamperometria cykliczna, CV, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, EIS).

Przedstawiona mi praca została wykonana między innymi w ramach realizacji projektu „Badania i rozwój nowoczesnych technologii polimerowych baterii litowo-jonowych o podwyższonym bezpieczeństwie eksploatacji”, NCBiR, PBS1/A1/4/2012, oraz projektu „Synteza i charakteryzacja nowych materiałów anodowych o strukturze spinelu ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C-Ag}$  do baterii litowo-jonowych”,

NCN, UMO-2011/03/N/ST5/04389. Chciałbym podkreślić rzetelny i odpowiedzialny opis wkładu Autora w te przedsięwzięcia polegający między innymi na wymienieniu osób, z którymi współpracował oraz opis swojego wkładu, dzięki czemu można ocenić pracę i wysiłek Autora włożony w wykonanie pracy doktorskiej.

**Część literaturowa wraz z opisem stosowanych technik (Rozdz. 2)** stanowi około 30% całej pracy, co jest właściwym stosunkiem. Tekst jest dobrze zredagowany, systematycznie ułożony oraz Autor w wielu miejscach popisał się swadą pisania.

W omawianej części Autor opisał właściwości LTO, metody jego otrzymywania oraz sposoby modyfikacji jego właściwości. Rozdział ten kończy się opisem stosowanych technik pomiarowych.

Autor jasno zdefiniował interesujące go właściwości zarówno chemiczne jak i elektrochemiczne (str.16), ciekawie połączył zmiany krystalograficzne zachodzące w trakcie reakcji chemicznych z równaniami tychże reakcji (str. 19). Opis metod otrzymywania jak i właściwości jest przedstawiony w sposób krytyczny z podaniem licznych odnośników literaturowych.

W tej części pracy Autor zamieścił opis domieszkowania materiału LTO jonami metali i niemetalu oraz złotem, co zapewne daje pogląd na stan prac i osiągnięć w dziedzinie. Brak jest jednak przeglądu literaturowego dotyczącego zależności parametrów elektrycznych od modyfikacji LTO atomami Sn oraz mieszaniną Cu+Ag, czym Autor się zajmował się w swojej pracy.

Należy podkreślić, że Autor dokładnie przeanalizował cytowaną literaturę, o czym świadczy podanie parametrów elektrycznych materiałów z krytycznymi komentarzami Autora. Szkoda, że Autor nie stabelaryzował tych danych, co bardzo ułatwiłoby ich porównanie. Autor właściwie interpretuje zależności interesujących go parametrów od parametrów transportu oraz postaci morfologicznej.

Na str. 22 Autor dyskutując wielkość prądów po raz pierwszy użył w opisie jednostki C bez jej definicji. Mając na względzie to, że powszechnie stosowaną jednostką prądu jest amper (A) taka definicja w tym miejscu powinna zostać podana, tym bardziej, że Autor w swojej pracy używa obu jednostek.

Na str. 31 Autor się chyba przejęczył stwierdzając, że wprowadzenie 3% domieszki  $Mg^{2+}$  zwiększa pojemność podając, jako pojemność wartość 149 mAh/g, podczas gdy na str. 19 podaje wartość 175 mAh/g dla materiału niemodyfikowanego.

W tej części pracy Autor powinien też uściślić, co rozumie poprzez wyrażenie „wewnątrz elektrod”, czy jest przestrzeń pomiędzy ziarnami danego materiału, czy też wewnątrz samych ziaren? Również powinien zawrzeć dyskusję, dlaczego jego zdaniem zmiany powierzchniowe (osadzanie filmów, bądź krystalitów) mogłyby by wpływać na średnicę ziaren materiału bazowego, co jest omawiane dla każdej modyfikacji opisanej w przedstawionej pracy.

Rozdział ten kończy się opisem używanych technik. Opis jest zwięzły, podane tylko potrzebne informacje. Ponieważ Autor w swojej pracy omawia wyniki otrzymane za pomocą technik XRD, SEM,

TEM i XPS, których, co prawda sam nie używał, to jednak można by się zastanowić, czy nie byłoby właściwym zamieszczenie informacji dotyczących również i tych technik.

**Część eksperymentalna zawierająca opis metodyki przygotowania materiałów oraz wykonywania pomiarów, opis wyników, ich dyskusję i wnioski (Rozdz. 3)** stanowi około 60% całej pracy, co jest wyjątkowo właściwym stosunkiem.

Część ta składa się z siedmiu podrozdziałów poświęconych opisowi metodyki przygotowania materiałów oraz wykonywania pomiarów (Rozdz. 3.1), i otrzymanym wynikom (Rozdz. 3.2-3.7). Podobna metodyka-układ opisu wyników w kolejnych podrozdziałach (dane doświadczalne, podsumowanie tabelaryczne, dyskusja, wnioski) znacznie ułatwia czytanie, analizę pracy oraz porównanie wyników dla poszczególnych modyfikacji.

Autor w Rozdz. 3.1. przedstawił szczegóły dotyczące przygotowania materiałów elektrodowych oraz wykonywania pomiarów elektrochemicznych. Część ta napisana jest poprawnie bez zbędnych szczegółów. Pewnym niedociągnięciem jest jednak brak podania stężenia elektrolitu  $\text{LiPF}_6$  (str. 54) dla pomiarów przedstawionych w Rozdz. 3.2. Autor omawiając wyniki pomiarów odnosi je między innymi do wielkości ziaren przygotowanego materiału elektrodowego. Wnioski są interesujące oraz poprawne. Jednak jako recenzent odczuwam pewien niedosyt wynikający z braku dokładnego zdefiniowania, co Autor rozumie poprzez określenie wielkość ziarna, którego to określenia używa wielokrotnie w swojej rozprawie. Przedstawionymi danymi są dane XRD dotyczące wielkości kryształitów. Wnioski Autora zgadzają się z tymi danymi. Ogólnie jest przyjęte, że ziarno składa się właśnie z kryształitów i ciekawym by było poznać właśnie ten parametr dla przygotowanych materiałów. Zdefiniowanie tych parametrów i konsekwentne stosowanie nazewnictwa byłoby tym bardziej właściwe ponieważ wszystkie badania za pomocą mikroskopii SEM wykazały brak zależności wielkości ziaren od parametrów przygotowania danego materiału elektrodowego.

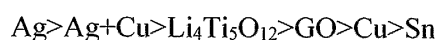
Kolejną uwagą ogólną jest pytanie dotyczące rysunków oznaczonych jako B na rysunkach przedstawiających wyniki testów odpornościowych oraz testów wysokoprądowych. Zakładając, że w danym rozdziale Autor opisuje ten sam materiał elektrodowy rysunki te powinny być takie same, jednak są one w kilku przypadkach różne, szczególnie końcowa wartość pojemności. Jasnym jest, że dla tak trudnych materiałów jeśli idzie o ich powtarzalność, idealne przygotowanie różnice te mogą być wywołane właśnie tym faktem jednak Autor nie przedyskutował tych spraw. Podanie statystyki powtarzalności przygotowania pokazałoby trudności preparatywne występujące w tej dziedzinie.

W Rozdz. 3.2. Autor opisuje wpływ czasu syntezy na parametry morfologiczne i elektrochemiczne badanych elektrod. W wielu artykułach ich autorzy podają te czasy, jednak z mojej wiedzy brak jest systematycznych badań tego rodzaju. Dane przedstawione w tym rozdziale same w sobie mogłyby być więc podstawą publikacji naukowej. Autor zauważył zwiększenie pojemności oraz odporności na procesy ładowania/rozładowania przygotowywanych materiałów elektrodowych wraz z

czasem ich przygotowania. Obserwacje te umożliwiają dalszą optymalizację warunków syntezy. Autor we właściwy sposób połączył te obserwacje z podstawowymi parametrami elektrochemicznymi takimi jak współczynniki dyfuzji,  $D$ , czy też oporności elektrolitu,  $R_s$ , warstwy pasywacyjnej,  $R_{SEI}$  i przeniesienia ładunku,  $R_{CT}$ . W tej części poświęconej dyskusji razi brak komentarza dotyczącego zaobserwowanych różnic w oporności elektrolitu, który chyba był taki sam w przeprowadzonych badaniach oraz zbyt mało wnikliwie, przynajmniej zdaniem recenzenta omówienie zaobserwowanych różnic w oporach reakcji. Stwierdzenia typu, że wynikają one z „usprawnienia kinetyki reakcji” (np. str. 73) bez przedstawieni/zdefiniowania, co Autor przez to rozumie (zwiększenie szybkości transportu, zmiana energii aktywacji?). Autor też powinien większą uwagę zwrócić na wpływ dyfuzji w roztworze i w samym materiale elektrodowym.

W kolejnych rozdziałach (Rozdz. 3.3. – 3.7 Autor przedstawił wyniki dotyczące różnych modyfikacji materiału elektrodowego, mianowicie modyfikacji grafenem, cyną, miedzią, mieszaniną miedzi i srebra, i samym srebrem. W badaniach tych Autor używał prawdopodobnie, któregoś z materiałów opisanych w poprzedzającym rozdziale. Recenzent może założyć, że był to materiał otrzymany w ten sam sposób. Brak tej informacji utrudnia porównanie tych wyników z wynikami zamieszczonymi w rozdziale poprzedzającym. Również i tej części pracy dotyczy uwaga o braku komentarza dotyczącego zaobserwowanych różnic w oporności elektrolitu, który chyba był taki sam w przeprowadzonych badaniach oraz niezbyt wnikliwie omówienie zaobserwowanych różnic w oporach reakcji.

Badając różne modyfikacje Autor słusznie powiązał zmianę parametrów elektrochemicznych od stanu warstwy pasywacyjnej oraz od stanu uziarnienia zauważając polepszanie się tych parametrów wraz ze zmniejszeniem średnicy ziaren. Na podstawie swoich pomiarów Autor podał ogólną zależność wpływu modyfikacji na jakość swoich elektrod



Podkreślić należy, że Autor zbadał zarówno domieszki mające dodatni jak i ujemny wpływ na badane procesy.

Autor, prawdopodobnie mając na względzie pogorszenie właściwości elektrochemicznych w obecności Cu, wnikliwie zajął się dyskusją tych właściwości po pokryciu materiałów elektrodowych mieszaniną Ag+Cu. Dzięki swoim badaniom mógł stwierdzić, że prawdopodobnie aktywną częścią filmu powierzchniowego jest wytracone w postaci krystalitów srebro. Trochę dziwi ujemny wpływ grafenu znanego raczej z dobrej przewodności, co powinno poprawić stabilność badanych elektrod. Autor tłumaczy to dość idiomatycznie pogorszeniem kinetyki procesu, oraz bardzo słusznie zbyt dużą prawdopodobnie liczbą utlenionych atomów węgla. Również ujemny wpływ Cu jest ciekawy. Autor tłumaczy to słusznie zwiększeniem polaryzacji elektrod oraz zwiększeniem oporności elektrod, co może

świadczyc o istnieniu na powierzchni tlenków miedzi, co mogłyby potwierdzić badania XPS, a z drugiej strony sam Autor stwierdza brak metalicznej Cu na podstawie badań XRD.

W przypadku badań modyfikacji srebrem Autor zastosował również technikę XPS co umożliwiło mu podanie stanu chemicznego osadzonego srebra. Szkoda, że, chyba z braku możliwości, nie zastosował tej techniki do wszystkich badanych materiałów.

Autor w trakcie dyskusji wszystkich wyników słusznie podnosi sprawę zależności pojemności i trwałości badanych elektrod od przewodnictwa nakładanych warstw, ich morfologii i krystaliczności.

W trakcie czytania przedstawionej rozprawy brak mi było zależności prąd-potencjał (CV) pokazujących nie tylko zakres potencjałów, w którym występuje prąd związany z procesem utleniania/redukcji LTO, ale interesującym byłoby również zapoznanie się z wynikami pokazującymi zakres potencjałów, w którym występują prądy dla wprowadzanych domieszek.

Praca jest zakończona wnioskami i podsumowaniem, które są właściwie i jasno zdefiniowane.

Jak już wspomniałem praca jest napisana poprawnym językiem i jest dobrze zorganizowana, ale z recenzenckiego obowiązku chciałbym zwrócić uwagę Autorowi na niepotrzebne anglikanizmy, np. „zero strain” (str.18), rysunki mają angielskie opisy. Autor w przyszłości powinien też unikać określeń typu „niewymagający charakter względem osoby syntezującej” (str. 21/22), czy też „Inteligentne przygotowanie” (str. 45).

#### **Uwagi końcowe**

Praca jest napisana przejrzysto, poprawnym językiem i jej układ jest właściwy. Autor logicznie prowadzi wywody i formułuje wnioski. Nieco niedosytu sprawia brak badań XPS dla wszystkich materiałów. Autor umiejętnie wykorzystuje wyniki doświadczalne oraz ciekawie porównuje wyniki otrzymane za pomocą różnych technik tłumacząc niejasności wyników otrzymanych za pomocą jednej techniki wynikami drugiej. Podkreślić należy, szeroki zakres zbadanych modyfikacji.

Autor, czyni to rzadko, ale powinien się wystrzegać stosowania anglikanizmów. Uwagi te nie mają wpływu na moją pozytywną ocenę pracy.

Autor wykazał się umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań oraz współpracy z innymi zespołami. Przedstawione wyniki wnoszą ważny wkład do rozwoju wiedzy na temat powiązania właściwości budowy związków stosowanych w ogniwach jako elektrody z parametrami elektrycznymi i mają duży potencjał praktyczny.

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

