

Warszawa, 2019.08.07

Prof. dr. hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Macieja Ratyńskiego

z tytułu

„Wyznaczanie parametrów elektrochemicznych nowych elektrod krzemowo-litowych”

Rozprawa doktorska Pana magistra Macieja Ratyńskiego dotyczy optymalizacji składu elektrody krzemowej w ogniwach litowo - jonowych, w których elektroda ta jest anodą. Praca została wykonana w zespole Pana Profesora Andrzeja Czerwińskiego, który pełnił rolę promotora. Promotorem pomocniczym był dr Bartosz Hamankiewicz.

W ostatnich latach notujemy wzrost zainteresowania zagadnieniami elektrochemicznej konwersji i akumulacji energii. Tworzą się multidyscyplinarne zespoły badawcze bądź konsorcja naukowe złożone z elektrochemików, przedstawicieli inżynierii materiałowej, spektroskopistów i coraz częściej osób związanych z modelowaniem materiałów i zjawisk zachodzących podczas pracy, układu pracujące nad nowymi generacjami chemicznych źródeł prądu; ogniwami, ogniwami paliwowymi i superkondensatorami. Praca Pana Macieja Ratyńskiego jest związana z badaniami prowadzonymi w ramach takiego właśnie konsorcjum, finansowanego z funduszy Programu Horyzont 2020 i w dużej mierze

skupiającego jednostki badawczo-rozwojowe i partnerów przemysłowych. Swoisty boom związany z chemicznymi źródłami prądu wynika z ich zastosowań w samochodach elektrycznych i hybrydowych, energetyce odnawialnej oraz w przenośnych urządzeniach elektrycznych, jak telefony komórkowe, komputery osobiste, aparaty fotograficzne etc.

Do istotnych wyzwań, przed którymi stoi świat nauki zajmujący się chemicznymi źródłami prądu należą:

- poprawa pojemności (gęstości energii) ogniwa
- zwiększenie bezpieczeństwa użytkowania
- zwiększenie czasu działania ogniwa (ilości cykli ładowania i rozładowania)
- skrócenie czasu ładowania
- opracowanie nowych generacji ogniw opartych o powszechnie dostępne komponenty

W obliczu tych wyzwań rozpoczęto prace badawcze w szeregu kierunkach. Odnosząc się tylko do technologii ogniw są to:

- poprawa właściwości ogniw litowo-jonowych w oparciu o nowe materiały katodowe (tzw. wysokonapięciowe katody, nowe materiały anodowe o pojemności większej od pojemności grafitu, poszukiwanie nowych kompozycji elektrolitu pozwalającej na poszerzenie zakresu potencjałów, w jakim ten elektrolit działa)
- prace nad bateriami, w których wszystkie komponenty (elektrody i elektrolit) są ciałami stałymi
- baterie zawierające inne kationy niż lit: sód, potas, magnez, wapń, glin
- baterie metal powietrze
- baterie metal siarka

Zadaniem sformułowanym w projekcie, w którym brał udział Pan Maciej Ratyński, jest opracowanie technologii nowej generacji ogniw litowo-jonowych z wykorzystaniem, jako materiału anodowego stopu krzemowo-litowego. Materiał taki wykazuje teoretyczną

pojemność większą od grafitu i zbliżona do pojemności czystego litu. Jest też od niego bezpieczniejszy. Opiera się o powszechnie dostępny w przyrodzie krzem. Najważniejszym mankamentem tego rozwiązania jest blisko trzykrotny wzrost objętości elektrody krzemowej podczas ładowania ogniwa, który w znacznym stopniu ogranicza ilość cykli pracy tego układu.

Zadaniem Pana Maciej Ratyńskiego podczas pracy w ramach projektu była optymalizacja warunków pracy ogniwa, elektrody ujemnej, w funkcji sposobu przygotowania elektrody i sposobu przeprowadzenia szeregu jej modyfikacji powierzchniowych. Doktorant badał zmiany parametrów pracy ogniwa, takie jak: współczynnik dyfuzji jonów litu w materiale elektrodowym, zmiany oporu warstwy pasywnej (tzw. solid electrolyte interface-SEI), oporu przejścia ładunku w zależności od stosowanego materiału elektrodowego i sposobu jego modyfikacji. Uzyskane wyniki z powodzeniem posłużyły do opracowania modelu pracy ogniwa. Badania prowadzono z użyciem handlowo dostępnego elektrolitu LP-30 zawierającego, jako sól litową  $\text{LiPF}_6$ . Stosowano również dodatki poprawiające tworzenie się SEI.

Swoją ocenę pracy zacznę od stwierdzenia, że w toku prowadzonych badań uzyskano wiele cennych informacji, które pozwalają na optymalizację pracy ogniw z anodą krzemową. Praca ma olbrzymie znaczenie praktyczne i stanowi prawdziwe kompendium wiedzy dla firm i laboratoriów prowadzących prace badawcze nad nowymi rodzajami ogniw litowo-jonowych.

Praca ma klasyczny układ i składa się z części literaturowej, opisu metodyki preparatyki elektrod i metod służących do ich badania oraz opisu wyników prac własnych połączonego z dyskusją.

W części literaturowej doktorant omawia najpierw komponenty ogniw litowo-jonowych; materiały katodowe, elektrolity i materiały anodowe. Kontynuuje ten ostatni wątek

skupiając się na omówieniu właściwości krzemu, jako materiału elektrodowego. Część literaturową kończy rozdział poświęcony omówieniu zagadnień elektrochemicznych związanych z elektrodą krzemową i jej pracą w ogniwie litowo-jonowym dodatkowo omawiający właściwości SEI.

Część metodyczna zawiera opis sposobu przygotowania i modyfikacji elektrod oraz omówienie stosowanych w pracy metodyk badawczych. W pracy doktorant ogranicza się do metod elektrochemicznych, takich jak: chronopotencjometria, chronowoltamperometria cykliczna, spektroskopia impedancyjna. W opisie wyników prac własnych wykorzystano też metodę badań powierzchniowych –XPS.

W ostatniej części pracy autor systematycznie omawia sposoby wyznaczania parametrów pracy ogniwa i wiąże ich wartości z rodzajem stosowanych elektrod i sposobami ich modyfikacji.

Całość pracy napisana jest poprawnie bez większych błędów językowych. O nielicznych błędach edycyjnych wspomnę w dalszej części recenzji. Skoncentruje się natomiast nad tym, czego jest zbyt dużo i co mogłoby się znaleźć w pracy i podnieść jej i tak duże walory aplikacyjne.

Po pierwsze praca jest „przegadana”. Wygląda na to, że, szczególnie w części literaturowej doktorant chciał omówić wszystkie zagadnienia związane w ogniwami litowo-jonowymi. Byłoby to chwalebne i pożądane, gdyby praca ta trafiała do laików lub też była podręcznikiem dla studentów studiów I lub II stopnia. Należy jednak założyć, że zarówno recenzenci jak i członkowie komisji mają podstawową wiedzę w zakresie chemicznych źródeł prądu. Stąd też 120 stron części literaturowej wydaje się być nieco przydługie. Nie mam tu żadnych zarzutów co do treści opisu, ale uważam że ta część powinna ulec znacznej redukcji i być znacząco mniej obszerna od części opisującej wyniki badań własnych doktoranta.



W tej ostatniej części też można dokonać skrótów. Chociażby w rozdziale 4.3, który z 20 stron z powodzeniem można zredukować do 5 tworząc z uzyskanych wyników dwie tabele i opisując zawarte w nich dane.

Kilka słów o tym, czego mi brakuje w pracy. Jak rozumiem, a potwierdzili to Panowie Promotorzy, doktorant w pracy odniósł się tylko do wyników projektu które sam uzyskał. Tak się składa, że kilka lat temu recenzent uczestniczył w projekcie europejskim poświęconym tematyce ogniw litowo-jonowych z anodą krzemową z udziałem przynajmniej kilku partnerów tożsamych z wykonawcami projektu, w którym uczestniczył doktorant. W związku z powyższym ciekawe byłoby zbadanie lub przynajmniej omówienie następujących zagadnień.

1. Badania in situ prowadzone w czasie ładowania i rozładowania elektrod wiążące skład elektrody ze sposobem prowadzenia procesu: szybkość ładowania, stosowany elektrolit, ilość cykli ładowania.
2. Stosowanie różnych szybkości ładowania i różnych rodzajów elektrolitu (nawet na bazie  $\text{LiPF}_6$ , ale z różnymi dodatkami)
3. Przeprowadzenie większej ilości cykli ładowania, rozładowania ( optymalnie do 3000 cykli). Struktura elektrody i SEI zmienia się znacząco wraz z ilością cykli. Wydaje się, że ilość cykli opisana w pracy może być niewystarczająca do uzyskania pełnego obrazu pracy elektrody krzemowej

Powyższe uwagi , to nie są oczywiście żadne zarzuty dotyczące pracy, ale chęć dowiedzenia się jak najwięcej o badanym ogniwie. Jeśliby te wyniki stanowiły część grantu, w którego realizacji doktorant uczestniczył to ciekawe wydaje się być zaprezentowanie ich podczas publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Pomniejsze uwagi dotyczące pracy są następujące:

1. Brak jednostek na osiach wykresów impedancyjnych (rysunki 68,69,73,74,75, 84,108).
2. Jednostką oporu elektrycznego jest Ohm a nie Om
3. Na rysunkach 46 i 47 przedstawiono dane dla elektrod oznaczonych SINT –A i SINT-B. W opisie tych rysunków znaczną część zajmują dane dla próbki SINT-C. Skąd ta niespójność?

Przedstawione powyżej uwagi w niczym nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej opinii o recenzowanej rozprawie doktorskiej.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pana mgra Macieja Ratyńskiego spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony) w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

