

dr hab. inż. Maciej Stanisław Siekierski
Wydział Chemiczny, Politechniki Warszawskiej
Ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
maciej.siekierski@pw.edu.pl

Warszawa 31.08.2022

Recenzja Rozprawy Doktorskiej
mgr Macieja Boczara
*Synteza i właściwości elektrochemiczne materiałów
elektrodowych do wysokonapięciowych ogniw litowo-jonowych.*

Mgr Maciej Boczar, jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (rok ukończenia studiów magisterskich 2013). Tematyką jego pracy magisterskiej była „Identyfikacja źródeł błędów przy produkcji matryc Blu-Ray metodą LAICPMS” **Studia doktoranckie rozpoczął w 2014 roku na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.** Biorąc więc pod uwagę zupełnie inną tematykę badawczą jaką obejmuje przedstawiona rozprawa można to potraktować jako dowód na występowanie u kandydata chęci do poszerzania obszaru posiadanej wiedzy, co z kolei dobrze rokuje dla jego dalszego rozwoju naukowego. Pracę doktorską mgr Maciej Boczar zrealizował w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii pod opieką naukową prof. dr hab. Andrzeja Czerwińskiego i dr Michała Krajewskiego. **Na chwilę obecną jest on autorem 9 publikacji naukowych, w tym 8 publikacji z listy filadelfijskiej. Sumaryczny IF tych prac wynosił w chwili zamknięcia rozprawy 39,927, a w chwili sporządzenia recenzji wynosi 36,301.** Wartość ta wskazuje na znaczny wkład w rozwój dyscypliny z jakim wiązały się badania naukowe prowadzone przy współudziale kandydata. Dorobek ten obejmuje w przeważającej mierze okres lat od 2018 do 2022, co oznacza, że w tym czasie w każdym kolejnym roku opracowywane były średnio dwie pełnowymiarowe publikacje naukowe. Spośród nich, ze względu na wysoką wartość współczynnika IF warte szczególnej uwagi są:

1. Maciej Ratynski, Bartosz Hamankiewicz, Michał Krajewski, **Maciej Boczar**, Dominika Ziolkowska, Andrzej Czerwiński „*Impact of natural and synthetic graphite milling energy on lithium-ion electrode capacity and cycle life*”, Carbon , 2019, 145, 82-89 (IF:11,307)
2. Maciej Ratynski, Bartosz Hamankiewicz, Dominika A. Buchberger, **Maciej Boczar**, Michał Krajewski, Andrzej Czerwiński, „*A New Technique for In Situ Determination of the Active Surface Area Changes of Li-Ion Battery Electrodes*” Batteries & Supercaps **2020**, 3, 1028 (IF 5,77)

Warto jest także nadmienić, że od czasu opracowania przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej dorobek kandydata zwiększył się o kolejną pozycję publikacyjną będącą obecnie na etapie procesu wydawniczego:

1. Hermes A. Llaín-Jiménez, Dominika A. Buchberger, Magdalena Winkowska-Struzik, Maciej Ratyński, Michał Krajewski, **Maciej Boczar**, Bartosz Hamankiewicz, Andrzej Czerwiński, “*Lithium-Titanium Oxide Powder Morphology Correlation with High-Rate Performance in Lithium-ion Batteries*” Batteries **2022** (IF 5,938)

Jest on także współautorem lub autorem, dwóch komunikatów ustnych oraz trzech komunikatów posterowych na konferencjach zagranicznych, jak również ośmiu komunikatów ustnych oraz sześciu komunikatów posterowych na konferencjach krajowych. Z informacji przedstawionej przez kandydata wynika, że z powyżej wymienionych trzy komunikaty ustne i pięć komunikatów posterowych zostało zaprezentowane przez niego osobiście. Ponadto odbył on dwa staże naukowe w ośrodkach zagranicznych i jeden w ośrodku krajowym, które trwały łącznie osiem miesięcy. Z informacji uzyskanych w trakcie rozmowy z kandydatem wiadomo jest także, że brał on i nadal bierze udział w projektach naukowych finansowanych przez NCBiR, NCN i FNP dotyczących nowoczesnych konstrukcji źródeł energii z ogniwami litowo-jonowymi wykorzystujących nowatorskie materiały katodowe. Realizowane w ramach tych projektów przez kandydata prace badawcze wpisywały się zarówno w obszar badań podstawowych jak też i aplikacyjnych. W tym ostatnim wypadku podjęta została tematyka ważna i niezwykle aktualna, bo odnosząca się do wymogów jakie stawia przed gospodarką tak Polski jak i całej UE realizowana obecnie transformacji energetycznej.

Podsumowując należy stwierdzić, że oceniony powyżej dorobek publikacyjny i konferencyjny całkowicie, a nawet z pewnym nadmiarem, spełnia oczekiwania jakie stawiają zarówno przepisy prawne i jak i zwyczaje środowiska naukowego wobec osób będących na tym etapie rozwoju naukowego jakim jest uzyskanie stopnia naukowego doktora.

Ocena ogólna pracy:

W konsekwencji celem dokonania ogólnej oceny wartości przedstawionej rozprawy należy w pierwszym rzędzie podkreślić wagę jaką współczesna nauka (stymulowana w tym tak przez oczekiwania społeczne, decyzje polityczne jak i obiektywne kryteria techniczne) przykładą do problematyki szeroko pojętego wytwarzania, magazynowania i konwersji energii ze szczególnym uwzględnieniem rozwiązań pro-ekologicznych charakteryzujących się zdolnością do redukcji śladu węglowego przypadającego na jednostkę wytwarzanej, czy też przechowywanej energii. Wśród tak szeroko zdefiniowanej problematyki ważną rolę pełnią zagadnienia związane z elektrochemicznym magazynowaniem energii z wykorzystaniem ogniw galwanicznych. Do jednego z najszerzej obecnie rozwijanych typów tych urządzeń elektrochemicznych należy zaliczyć ogniwa litowo-jonowe. Konstrukcje te pomimo około już trzydziestoletniej obecności na rynku i niewątpliwych sukcesów komercyjnych podlegają wciąż modyfikacjom mającym na celu zarówno poprawę ich właściwości użytkowych jak też i ograniczenie wykorzystywanych ilości wysoko deficytowych komponentów takich jak przede wszystkim kobalt. Warto jest w tym miejscu zauważyć, że oceniana rozprawa łączy ze sobą obie powyższe problematyki stawiając sobie za, niewątpliwie ambitny cel opracowanie nowatorskich materiałów katodowych dla ogniw litowo-jonowych cechujących się podwyższonym napięciem roboczym docelowego ogniwa. Obie stanowiące przedmiot zainteresowania badawczego kandydata grupy materiałów katodowych (LMS i NMC) jako materiały o wysokim potencjale roboczym stanowią więc potencjalną odpowiedź na stawiane ogniwo Li-ION oczekiwania dotyczące wyższej właściwej gęstości energii. Co więcej materiał z grupy krzemianów manganowo litowych może być potencjalną radykalną odpowiedzią na problemy (tak ekonomiczne jak i etyczne) związane z koniecznym do tej pory włączeniem do składu materiału katodowego deficytowego i toksycznego kobaltu. Z kolei w przypadku badań dotyczących materiałów z grupy NMC podjęto próbę takiej redefinicji ich składu chemicznego by ograniczyć zawartość kobaltu na rzecz jego tańszego i łatwiej dostępnego zastępnika jakim jest nikiel. W konsekwencji przedstawiona do oceny praca lokuje się w trudnym i wymagającym metodycznie obszarze łączącym ze sobą obszary takiej jak synteza materiałów nieorganicznych, inżynieria materiałowa, elektrochemia i fizykochemia. Jako oczywistą zaletę kandydata należy tu podkreślić zademonstrowane w

przedstawionej rozprawie umiejętności samodzielnej realizacji zadań badawczych obejmujących pełną ścieżkę prac zaczynających się od chemicznej syntezy nowego materiału katodowego, a kończącej się na zaawansowanych testach elektrochemicznych samodzielnie wytworzonych z jego wykorzystaniem ogniw galwanicznych. Warto także podkreślić jako dodatkową zaletę pracy i to, że kandydat opanował umiejętności badawcze w niezwykle szerokim zakresie metodycznym obejmującym tak różnorodne techniki eksperymentalne jakimi są z jednej strony wysokociśnieniowe metody solwotermalnej syntezy materiałów, a z drugiej badawcze techniki sprzężone łączące w jednym eksperymencie badania elektrochemiczne i spektroskopowe lub elektrochemiczne i dyfraktometryczne.

W ocenie sporządzającej recenzję podstawowe cele naukowe ocenianej rozprawy zostały nakreślone przez jej autora w następujący sposób (str.15):

1. Optymalizacja metod syntezy wysokopotencjałowych materiałów katodowych LMS i NMC.
2. Badanie ich właściwości elektrochemicznych.
3. Określenie wpływu otoczki węglowej wytwarzanej na ziarnach LMS na działanie ogniwa Li-Ion.
4. Określenie wpływu substytucji kationowej materiału LMS na działanie ogniwa Li-Ion.
5. Synteza ulepszonych materiałów NMC.
6. Badanie zmian struktury krystalicznej materiałów z grupy NMC metodami *ex-situ* i *in-situ*.
7. Badanie wpływu dodatków do elektrolitów na działanie ogniw Li-Ion wykorzystujących zsyntetyzowane i zbadane materiały katodowe.

W opinii piszącego te słowa tak zarysowany program badawczy stanowi kompletny i celowy cykl prac eksperymentalnych pozwalających na, wstępną przynajmniej, ocenę przydatności nowo otrzymanych materiałów w konstrukcji ulepszonych ogniw Li-Ion. Tak ze względu na obszerność podjętego tematu jak też i bogactwo zastosowanych metodyk świadczy on o ambitnym i odważnym podejściu kandydata do podjętej tematyki. Co więcej w opinii recenzenta założenia te zostały w zasadzie w pełni zrealizowane w ramach badań prowadzonych przez kandydata, których najważniejsze wyniki zostały przedstawione w ocenianej rozprawie doktorskiej liczącej 197 stron i 8 głównych części (ujętych w spisie treści jako rozdziały lub podrozdziały). Jej lektura pogłębia jedynie wynikające z analizy dorobku publikacyjnego kandydata przekonanie o znaczącym wymiarze przeprowadzonych przez kandydata prac badawczych i jego dojrzałości naukowej. Wrażenie to zostało dodatkowo potwierdzone w trakcie kilkugodzinnej rozmowy recenzenta z kandydatem, w trakcie której zostały krytycznie przedyskutowane w zasadzie wszystkie zawarte w rozprawie tezy i wnioski. Oczywiście w trakcie przygotowania rozprawy nie udało się uniknąć sformułowań, czy to skrótowych, czy to w pewnej mierze niejasnych. Uwagi ich dotyczące zostały przedstawione kandydatowi w trakcie wspomnianej rozmowy. W tym miejscu należy wyraźnie zaznaczyć, że poruszone kwestie, ani w żaden sposób nie wpływają na ocenę całościową rozprawy, ani też nie są przeszkodą w jasnym zrozumieniu zawartych w niej treści. Przedstawiony poniżej przykładowy zestaw uwag i zastrzeżeń ma charakter wyłącznie ilustracyjny, a jego dobór opiera się wyłącznie na subiektywnej ocenie ich reprezentatywności, a w żadnym stopniu nie odnosi do ich 'wagi' naukowej. I tak na przykład:

Na stronie 6 czytamy: '...akumulatory litowo jonowe opierają się na ujemnej elektrodzie grafitowej...'

Na stronie 20 czytamy: '...warstwa tworzącego się filmu...'

Na stronie 34 możemy z kolei znaleźć stwierdzenie: 'Historia ortokrzemianów litowo-manganowych zaczęła się wraz z teorią przedstawioną w pracach....'.

W tym miejscu kończąc tą dowodzącą przede wszystkim jego własnej wrodzonej złośliwości listę uwag, recenzent chciał zapewnić kandydata, że historia dotycząca tego związku chemicznego jest z pewnością dużo dłuższa gdyż sięga przynajmniej czasów gdy w skutek procesów hydrotermalnych zachodzących w skałach magmowych Doliny Aosty powstały żyły naturalnego minerału o podobnym składzie – piemontytu.

Tytułem porządku warto jest w tym miejscu wspomnieć o kilku kwestiach, które wymagają dodatkowego doprecyzowania:

1. Dlaczego do oceny powierzchni właściwej wytwarzanych materiałów wykorzystana została akurat izoterma BET ? Czy był to wybór celowy, a jeśli tak to jakie kryteria stanowiły o zastosowaniu tego akurat modelu adsorpcji?
2. Jakie kryteria stanowiły o doborze metod syntezy materiałów katodowych opisanych w zestawieniu znajdującym się na stronach 66-76 rozprawy? Wydaje się mieć ono charakter dość przypadkowy, co nie odbiera mu jednakże walorów merytorycznych.
3. Jakie procesy chemiczne stoją za powstawaniem żelu służącego za produkt pośredni w otrzymywaniu materiału LiNMC metodą opisaną na stronach 82-84 rozprawy?

Na tym etapie recenzji pracy warto jest również pokusić się o próbę analizy rozprawy zgodnej ze schematem SWOT. Tak więc kolejno:

Do mocnych stron pracy można zaliczyć:

1. Opracowanie dwóch własnych metod wytwarzania otoczki węglowej na kryształach ortokrzemianu litowo-manganowego wraz z wykazaniem pozytywnego wpływu takiej modyfikacji na właściwości elektrochemiczne $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.
2. Opracowanie metody syntezy materiału $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ o relatywnie większej zdolności do pracy cyklicznej w ogniwie Li-Ion.
3. Opracowanie i przebadanie nowych składów elektrolitów organicznych pozwalających na zwiększenie potencjałowego zakresu pracy $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.
4. Zaobserwowanie zmian struktury krystalicznej NMC111 podczas ładowania i rozładowania ogniwa za pomocą techniki *in-situ* i *ex-situ* XRD i Raman.
5. Stworzenie modelu pozwalającego na wyliczenie optymalnych parametrów ilościowo-jakościowych elektrod zawierających warstwowy tlenek $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

Wskazując z kolei na słabe strony przedstawionej rozprawy należy zwrócić uwagę na:

1. Brak pogłębionej analizy korelacyjnej wyników uzyskiwanych z pomocą różnych technik badawczych, a zwłaszcza spektroskopii ramanowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej.
2. Przynajmniej częściowe niepowodzenie syntezy materiałów z grupy $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ domieszkowanych jonami obcymi.
3. Brak dokładniejszego odniesienia wyników uzyskanych dla syntetyzowanych materiałów NMC w do dostępnych komercyjnie materiałów z tej rodziny.

Oceniając możliwości jakie wynikają z przedstawionych wyników badań warto jest zwrócić uwagę na:

1. Potencjalnie wysoką wartość dodatkowych informacji istotnych dla zrozumienia badanego problemu jakie można uzyskać z posiadanych już danych doświadczalnych.
2. Potencjał optymalizacyjny jaki kryje się w dalszych możliwych do relatywnie prostego dokonania zmianach stechiometrii badanych układów.

Z kolei do problemów jakie mogą stanowić zagrożenia dla sukcesu aplikacyjnego przedstawionych wyników zaliczyć można przede wszystkim czynniki niezależne od kandydata jakie są konsekwencją istniejącego w Polsce systemu finansowania badań naukowych i związane z luką oddzielającą w sposób krytyczny finansowane przez NCN badania o charakterze podstawowym i nastawione na pewność wdrożenia (a przynajmniej wytworzenia funkcjonalnego prototypu) konkursy realizowane przez NCBiR.

Warto jest w tym miejscu nadmienić, że podczas wcześniejszej rozmowy kandydat został poproszony o samodzielne określenie słabych i silnych stron swojej dotychczasowej pracy badawczej. Ocena ta – zbliżona w swoich ważniejszych punktach do przedstawionej powyżej analizy dokonanej przez recenzenta dodatkowo potwierdza dojrzałość naukową kandydata i jego zdolność do krytycznej oceny własnych działań. Co więcej wymienione w sekcji drugiej niedostatki stanowić powinny w opinii recenzenta nie tyle podstawę do umniejszania wartości naukowej i tak bardzo obszernej i szeroko zakrojonej rozprawy, co raczej zachętę dla kandydata do kontynuacji już rozpoczętych badań w poszerzonym zakresie.

Wnioski i rekomendacja formalna:

Zgodnie z art. 13 pkt. 1 Ustawy o stopniach naukowych oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami Dz. U. Poz. 1789 z 2017 roku) rozprawa doktorska powinna:

- stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego;
- wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata;
- wykazywać umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Powyższa analiza przedstawionej rozprawy w połączeniu z przedstawioną w pierwszej części recenzji oceną dorobku publikacyjnego kandydata umożliwia jednoznaczne stwierdzenie tego, że wymogi te spełnione są z dużym nadmiarem. Przedstawiona rozprawa odpowiada także wymogom stawianym pracom doktorskim przez rozporządzenie Prezesa Rady Ministrów w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych (Dz. U. nr 65 poz. 596 z 2004 roku). W konsekwencji pozwala to wnioskować o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony. Co więcej, nie odnosząc się do ewentualnych przeszkód formalnych jakie mogą uniemożliwić podjęcie takiej decyzji, recenzent, oceniając zarówno tematykę jaki zakres merytoryczny przedmiotowej rozprawy, stwierdza jednoznacznie, że zasługuje ona na wyróżnienie.

M. 