

Warszawa, 01.08.2022

Dr hab. inż. Ludwika Lipińska
Sieć Badawcza Łukasiewicz-
Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

RECENZJA

Pracy doktorskiej Pana mgra Macieja Boczara pt. "Synteza i właściwości elektrochemiczne materiałów elektrodowych do wysokonapięciowych ogniw litowo-jonowych" wykonanej pod kierunkiem prof. dra hab. Andrzeja Czerwińskiego oraz promotora pomocniczego dra Michała Krajewskiego.

Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedłożona praca doktorska Pana mgra Macieja Boczara została przygotowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, w Pracowni Elektrochemicznych Źródeł Energii.

Rozprawa doktorska jest podzielona na klasyczne rozdziały: cele rozprawy doktorskiej, wprowadzenie zawierające przegląd literatury i metodykę pomiarową oraz część doświadczalną z dyskusją wyników, wnioskami i podsumowaniem. Przegląd przedstawia zasady działania baterii litowo-jonowych ze zwięzłymi opisami parametrów charakteryzujących ich pracę, zestawienie materiałów katodowych oraz prezentację metod ich syntezy. Część teoretyczna zawiera również przegląd metod stosowanych do charakterystyki materiałów elektrodowych. Ponadto rozprawa zawiera: wykaz skrótów i symboli, wykaz dorobku naukowego Doktoranta w postaci listy publikacji oraz bibliografię.

Celem pracy było optymalizowanie metod syntezy materiałów katodowych przeznaczonych do bezpiecznych ogniw litowo-jonowych pracujących przy wysokich potencjałach, w których aktywną fazą anody jest tlenek litowo-tytanowy. Dobór elektrolitu do wysokonapięciowych akumulatorów, dla materiału NMC wzbogaconego litem, był celem szczegółowym rozprawy.

W części teoretycznej, rozdział *Działanie baterii litowo-jonowych* wprowadza czytelnika w tematykę rozprawy doktorskiej i przedstawia zalety tego typu ogniw odwracalnych, zasady działania oraz wyzwania z jakimi muszą się mierzyć konstruktorzy tego typu urządzeń. Należą do nich: tworzenie dendrytów litowych, rozkład elektrolitu, tworzenie warstw SEI. W podrozdziale przegląd materiałów katodowych Doktorant przedstawił szeroką grupę materiałów tlenkowych o różnych strukturach przestrzennych

zaczynając od tlenków warstwowych i spineli zwracając uwagę na teoretyczną pojemność właściwą, będącą istotnym parametrem elektrochemicznym materiałów elektrodowych. Następnie przedstawił grupę materiałów polianionowych: fosforany, krzemiany i taworyty. Przy wyborze materiałów katodowych do ogniwa wysokonapięciowego kierował się kilkoma parametrami: wysokim stopniem utlenienia, przewodnictwem elektronowym i jonowym, dużą stabilnością chemiczną i termiczną, dostępnością surowców i niską toksycznością. W rozdziale *Metody syntezy materiałów katodowych* Doktorant przedstawia syntezę zol-żel, strąceniową, spaleniową, hydrotermalną i solwotermalną, pirolizę natryskową oraz syntezę w fazie z stałą. Po analizie zalet i ograniczeń każdej z technik słusznie wybrał do syntezy swoich materiałów katodowych technikę zol-żel raz hydro- i solwotermalną. Obie metody należą do tzw. „mokrych” metod, gdzie wszystkie prekursory związków o zakładanej stechiometrii są rozpuszczone w wodzie lub alkoholu, co pozwala na ich dokładne wymieszanie na poziomie molekularnym, a w konsekwencji na duży stopień homogeniczności produktów syntezy.

Rozdział *Metodyka pomiarowa* przedstawia podstawy najważniejszych technik używanych do kompleksowych badań właściwości fizykochemicznych, strukturalnych oraz elektrochemicznych, które były później stosowane w części doświadczalnej. Są to: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia Ramana, dyfraktometria rentgenowska (XRD), pomiar powierzchni właściwej i porowatości metodą BET, chronopotencjometria (CP) i woltamperometria cykliczna (CV).

Rozdział poświęcony *części eksperymentalnej* składa się z kilku podrozdziałów w których omówione są warunki prowadzenia syntez ortokrzemianu litowo-manganowego (LMS) oraz warstwowego tlenku litowo-niklowo-manganowo-kobaltowego (NMC) wybranymi metodami. Jeden z podrozdziałów jest poświęcony modyfikacji LMS warstwą węglową. Właściwości fizykochemiczne produktów syntez były wyznaczane za pomocą technik przedstawionych w części teoretycznej. W podrozdziale *Ortokrzemian litowo-manganowy* przedstawione są wyniki badań strukturalnych i elektrochemicznych próbek LMS otrzymanych różnymi metodami i poddawanych dalszym modyfikacjom. Z kolei podrozdział *Tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy* przedstawia wyniki badań tlenków warstwowych NMC o różnej stechiometrii. Rozprawa kończy się wnioskami końcowymi, podsumowaniem wyników, wykazem publikacji wchodzących do dorobku doktoranta i bibliografią.

Uwagi szczegółowe dotyczące strony formalnej i językowej pracy

Praca doktorska zawiera wiele bardzo dobrze udokumentowanych wyników badań. Badania mają charakter interdyscyplinarny, a efekty pracy i przedstawione wnioski uzyskano stosując kilka metod badawczych. Rezultaty pracy doktorskiej wskazują, że cele pracy postawione we wstępie rozprawy zostały zrealizowane, a uzyskane wyniki znacznie poszerzają wiedzę z zakresu wytwarzania i badania katodowych materiałów do LIBs.

Od strony redakcyjnej opracowanie rozprawy nie jest doskonałe; struktura rozdziałów i podrozdziałów mogłaby być bardziej logiczna. Poziom języka jest dobry; zauważyłam stosunkowo niewiele niedoskonałości, bez znaczenia dla czytelności tekstu. Brakuje tabeli z wykazem syntezyowanych próbek, co bardzo ułatwiłoby ich identyfikację. W wykazie skrótów znalazł się symbole, które później nie były używane np. XPS, natomiast zabrakło tych, które były używane przez Autora np. EMC.

Niektóre wykresy są za małe i mało czytelne np. rysunki: 39, 42, 51, 60, 64, 69, 74, 77.

Rysunki 28 i 29 identyczne, przedstawiają schemat syntezy spaleniowej, został on błędnie użyty również do zobrazowania metody solwotermalnej.

Ocena merytoryczna rozprawy

Część teoretyczna obejmuje 76 stron tekstu i bazuje na 190 źródłach bibliograficznych. Autor przedstawia w niej zagadnienia związane z syntezą materiałów katodowych do wysokonapięciowych baterii litowo-jonowych. Przytoczona literatura jest właściwie dobrana. Metody charakterystyki wytwarzanych materiałów zostały bardzo dokładnie omówione. Są one właściwie wybrane do badania wytwarzanych materiałów.

W części eksperymentalnej Doktorant najpierw zajmował się syntezą dwóch grup materiałów elektrodowych: ortokrzemianów litowo-manganowych LMS oraz tlenków litowo-niklowo-manganowo-kobaltowych NMC.

Znacznie więcej uwagi poświęcił pierwszej grupie materiałów wykonując ok. 50 syntez. Podczas syntezy próbek LMS albo bezpośrednio po niej, wykonywał pirolizę związków organicznych w celu uzyskania warstwy węglowej (otoczki), której zadaniem była poprawa niskiego przewodnictwa elektrycznego ortokrzemianów oraz stabilizacja struktury. Przy czym zastosował różne prekursory węgla: kwas cytrynowy i sacharozę oraz ich różne ilości w stosunku do aktywnego materiału elektrodowego LMS. Stabilizacji struktury służyło również

podstawianie jonów manganu jonami żelaza oraz jonów krzemu jonami glinu. Produkty syntez ortokrzemianów były poddawane analizie strukturalnej za pomocą SEM, XRD, analizy EDX i spektroskopii Ramana oraz kompleksowym badaniom elektrochemicznym. I tu nasuwa się pytanie czy bardzo czasochłonnym badań elektrochemicznych nie należało zawęzić do próbek o wysokim stopniu stechiometryczności?

Dlaczego podczas syntezy do obróbki termicznej zawsze stosowano temperaturę 700°C? Na jakiej podstawie ją wybrano? Analiza XRD próbek ortokrzemianów jest dość powierzchowna. Rysunki o niskiej rozdzielczości nie ujawniają wszystkich refleksów pochodzących od obcych faz. Brakuje ilościowego składu fazowego produktów syntez. Doktorant również nie skonkludował, która z metod syntezy pozwoliła otrzymać najbardziej czysty pod względem fazowym materiał.

Podrozdział dotyczący badań tlenku litowo-niklowo-manganowo kobaltowego NMC dostarcza wielu wartościowych wyników, które mogą być wykorzystane do projektowania komercyjnej wysokonapięciowej baterii jonowo-litowej. Dla tego materiału badania optymalizacyjne polegały na ustaleniu składu (proporcji pomiędzy molowymi ilościami jonów niklu, manganu i kobaltu). Produkty wszystkich syntez były jednofazowe, co potwierdza wysoką stabilność strukturalną materiału NMC. Próbką o proporcji jonów metali przejściowych 1:1:1 oznaczona jako NMC111, w badaniach elektrochemicznych wykazała najwyższą odporność cykliczną. Dlatego ten materiał został wybrany do dalszych modyfikacji nadmiarem litu, wyboru optymalnego elektrolitu i grubości elektrody.

Na uwagę zasługują badania Ramana *in-situ*, które pozwoliły śledzić zmiany struktury materiału NMC w czasie rzeczywistym, w szerokim zakresie potencjału. Tym badaniom został poddany materiał komercyjny NMC111 stanowiący próbkę referencyjną. Badania wykazały, że podczas pracy ogniwa zachodzą duże zmiany strukturalne: zmiany parametrów komórki elementarnej nanokryształów, zmiany odległości międzypłaszczyznowych, tworzenie się nowych faz krystalicznych. Większość tych zmian jest odwracalnych po kolejnych cyklach ładowania i rozładowania. Badania *in-situ* wymagały konstrukcji specjalnego ogniwa z przezroczystym okienkiem, elektroda była wykonana z siatki stalowej z wprasowanym materiałem katodowym. Tego typu badania rzadko są raportowane w literaturze naukowej, wymagają przeprowadzenia wielu żmudnych i czasochłonnnych prac laboratoryjnych. Ich pomyślne wykonanie to niewątpliwy sukces Doktoranta i Zespołu. Drugim ważnym osiągnięciem jest przebadanie szerokiej gamy elektrolitów i wyselekcjonowanie optymalnego do pracy z materiałem katodowym NMC111, który jest w stanie pracować przy wysokich potencjałach. Doktorant przebadał elektrolity na bazie

różnych soli i rozpuszczalników organicznych. Obok standardowego PF6 stosował również sole LiTFSi i LiTDI, natomiast w formie dodatków sole LiTDI, LiBOB. Sole były rozpuszczalne w mieszaninach węglanów dimetylu, etylenu i metylowo –etylowego. Składy elektrolitów zostały starannie przeanalizowane pod kątem możliwości ich pracy przy wysokich napięciach.

Do selekcji optymalnego elektrolitu jako materiał elektrodowy zastosowano tlenek warstwowy NMC111 wzbogacony litem, z uwagi na stabilność pracy przy potencjałach osiągających ok. 5V względem elektrody litowej Li^+/Li^0 . Najlepsze właściwości elektrochemiczne dla tego materiału katodowego osiągnięto przy użyciu elektrolitu składającego się z 4 soli rozpuszczonych w mieszaninie węglanów etylenu i etylu-metylu pracującego w szerokim zakresie potencjałów 2,9-4,6V.

Podsumowując część doświadczalną - zawiera ona bardzo dużą ilość wyników, Doktorant wykonał syntezy ok. 70 materiałów katodowych, które scharakteryzował pod względem strukturalnym. Następnie przygotował 400 ogniw pomiarowych. Elektrody zostały przebadane w układzie trójelektrodowym typu Swagelok, w którym elektroda pomocnicza i odniesienia wykonane były z metalicznego litu, a elektrodę roboczą (katodę) stanowiły kompozyty zawierające próbki ortokrzemianów lub tlenków warstwowych. Ogniwa zostały poddane kompleksowym badaniom elektrochemicznym. Realizacja tak szeroko zaplanowanych badań wymagała od Doktoranta bardzo dużego zaangażowania, poświęcenia czasu i pracy, ciągłego pogłębiania wiedzy, jednocześnie czyniąc z niego osobę bardzo kompetentną w dziedzinie baterii litowo-jonowych.

Zgadzam się z opinią Doktoranta wyrażoną w podsumowaniu rozprawy, że warstwowy tlenek cechuje się wysoką pojemnością właściwą i dobrą cyklicznością. Ortokrzemiany nie spełniają tych kryteriów. Żeby myśleć o ich komercjalizacji należy kontynuować badania optymalizacyjne syntezy w kierunku uzyskania materiałów jednofazowych.

Bardzo dokładna analiza wyników pozwoliła na sformułowanie logicznych wniosków końcowych.

W trakcie analizy części eksperymentalnej pracy nasuwają się pytania, które pragnę przedyskutować z Autorem pracy w trakcie publicznej obrony:

1. Czy jest możliwość optymalizacji warunków syntezy ortokrzemianu litowo-manganowego w celu otrzymania materiału jednofazowego, lub zawierającego tylko ślady obcych faz. Niektóre z syntez dały produkty, gdzie zawartość aktywnej fazy to tylko 50% (rysunek 50).

2. Ponieważ wartości pojemności właściwej ortokrzemianów nie są imponujące, w szczególności odporność cykliczna, czy nie byłoby zasadne w postaci próbki referencyjnej zbadanie materiału komercyjnego. Czy można zakupić ten materiał? Proszę odnieść swoje wyniki do raportowanych w publikacjach.
3. Proszę zinterpretować wyniki EDS mas elektrodowych NMC, z tabel wynika, że zawartość węgla jest bardzo duża, znacznie większa niż założono.
4. Dlaczego warstwowy tlenek NMC111 został wzbogacony o 40% litu? Czy to optymalna ilość?

Podsumowanie recenzji

Na dorobek naukowy Pana magistra Macieja Boczara składa się 9 publikacji z listy JCR obejmujących tematykę pracy, w dwóch jest pierwszym autorem. Do osiągnięć należy zaliczyć badania Ramana *in situ* oraz bardzo staranny dobór elektrolitów dla materiału NMC111.

Rozprawa doktorska, przedłożona w postępowaniu o nadaniu stopnia doktora w Dziale Naukowej Nauki Chemiczne udowodniła, że Doktorant posiadał umiejętność samodzielnego prowadzenia prac eksperymentalnych, zaplanowanych i wykonanych różnymi metodami badawczymi oraz interpretacji otrzymanych wyników badań. Uzyskane wyniki wnoszą istotny wkład w rozwój materiałów katodowych do wysokonapięciowych baterii litowo-jonowych. Zamieszczone w recenzji uwagi poczynione z obowiązku recenzenta, w najmniejszym stopniu nie podważają wartości poznawczej i naukowej rozprawy. Ocena pracy jest bardzo pozytywna.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska magistra Macieja Boczara pt. „Synteza i właściwości elektrochemiczne materiałów elektrodowych do wysokonapięciowych ogniw litowo-jonowych” wykonana pod kierunkiem prof. dra hab. Andrzeja Czerwińskiego oraz promotora pomocniczego dra Michała Krajewskiego spełnia prawne wymogi stawiane pracom doktorskim zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dz. U. nr 65 poz. 595 z 2003r. z późniejszymi zmianami).

Wnioskuje do Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej dyskusji nad rozprawą.

