

Warszawa 2015.10.23

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr inż. Dominiki Agnieszki Ziółkowskiej
zatytułowanej „Physical investigations of nanomaterials for lithium-ion batteries”**

Praca doktorska Pani mgr inż. Dominiki Ziółkowskiej dotyczy otrzymywania i badania właściwości fizykochemicznych modyfikowanych materiałów elektrodowych (anodowych i katodowych) do zastosowań w bateriach litowo-jonowych’.

Tematyka chemicznych źródeł prądu rozwija się bardzo prężnie w ostatnich latach a motorem tego rozwoju są zastosowania baterii w przenośnych urządzeniach elektrycznych (telefony komórkowe, zegarki, laptopy), a przede wszystkim w samochodach elektrycznych i hybrydowych. Te wyzwania stwarzają konieczność opracowania nowych typów baterii o wysokiej gęstości energetycznej oraz dużej liczbie cykli pracy przy możliwie dużej szybkości ładowania baterii. Biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania najszerzej badaną obecnie grupą chemicznych źródeł prądu są baterie litowo-jonowe z ciekłym bądź żelowym elektrolitem (te ostatnie często znane są pod nazwą baterii litowo-polimerowych). Aby zwiększyć gęstość energetyczną baterii konieczne jest poszukiwanie nowych materiałów elektrodowych o zwiększonej pojemności elektrycznej i możliwości pracy w szerszym

zakresie potencjałów względem elektrody litowej. Obok poszukiwania nowych materiałów istotne są również prace nad modyfikacjami już znanych materiałów elektrodowych prowadzące do poprawienia ich działania w baterii litowo-jonowej. Tak więc praca Pani Dominiki znakomicie wpisuje się w nurt badań nad nowymi materiałami elektrodowymi i ich modyfikacjami. Co więcej, aby „świadomie” dobrać nowy materiał lub też zmodyfikować już istniejący konieczne jest szczegółowe poznanie fizykochemicznego mechanizmu działania materiału elektrodowego w półogniwie. W tym wypadku bardzo istotne są procesy zachodzące na powierzchni elektrody badane zarówno *in-situ* (podczas pracy półogniwa) jak i *ex-situ* (badanie ogniwa po zakończeniu pracy). Ilość prac z tego zakresu dostępna w opublikowanych ostatnio artykułach naukowych jest niewielka. Do istotniejszych prac badawczych nad nowymi materiałami elektrodowymi zaliczyłbym prace grupy z University of Uppsala (Prof. Kristina Edstrom) obejmujące badania anody krzemowej metodą XPS; prace grupy Prof. Tarascon (UJVP Amiens) (badania *in-situ* elektrod metodą dyfraktometrii rentgenowskiej); prace dr Kosteckiego i Prof. Hardwicka (LBNL i University of Liverpool) *in* and *ex-situ* badania metodą spektroskopii Ramana zarówno materiałów anodowych jak i katodowych. Z prawdziwą przyjemnością i dużym uznaniem stwierdziłem, że opisywany powyżej zakres badań znajduje się w pracy doktorskiej Pani Dominiki Ziółkowskiej. Nie mam wątpliwości, że w Polsce jest to praca pionierska, w czym duża zasługa doktorantki i promotora Krzysztofa Korony. Moje uznanie wzrosło jeszcze po uczestnictwie we wrześniowym kongresie ISE (International Society of Electrochemistry) w Taipei, gdzie w czasie wystąpień w sekcji poświęconej chemicznym źródłom prądu w kilku pracach odwoływano się do osiągnięć opisanych w pracy doktorskiej Pani Dominiki. Świadczy to o tym, że grupa Pana dr. hab. Korony jest już dobrze rozpoznawalna w „środowisku baterijnym”.

Prace nad nowymi materiałami stosowanymi w chemicznych źródłach prądu są zwykle pracami, w których współdziała kilka grup naukowych. Tak też jest z pracą Pani Dominiki Ziółkowskiej, która współpracowała z zespołem pani Profesor Lipińskiej w zakresie syntezy litowanych tlenków manganu (LMO) oraz litowanych tlenków tytanu (LTO) oraz z zespołem pana Prof. Czerwińskiego w zakresie elektrochemicznej charakterystyki badanych materiałów elektrodowych. Recenzent podkreśla ten fakt z uznaniem widząc w nim umiejętność koordynacji badań naukowych przez doktorantkę, co dobrze wróży jej dalszej karierze naukowej

Charakteryzacja materiałów wykorzystywanych w chemicznych źródłach prądu wymaga stosowania technik elektrochemicznych, takich jak: spektroskopia impedancyjna, woltamperometria cykliczna (przewodność jonowa, charakterystyka ogniw zawierających elektrolity polimerowe); polaryzacja stałoprądowa z metodami badań struktury (dyfrakcja rentgenowska) i spektroskopowymi (spektroskopia Ramana) oraz metodami badań powierzchni (XPS, SEM, TEM). Doktorantka umiejętnie łączy wszystkie te grupy metod, co pozwala na uzyskanie możliwie kompletnego opisu fizykochemicznych właściwości badanych materiałów.

W pracy zbadano materiały katodowe, fosforan litowo-żelazowy (LFP) i tlenek litowo-manganowy LMO oraz materiały anodowe tlenek litowo-tytanowy LTO. Mniejszą uwagę przywiązuje autorka do doboru elektrolitu, o czym zresztą uczciwie pisze we wstępie do pracy. Stosuje tu handlowo dostępny elektrolit, co jest metodą powszechnie stosowaną przez grupy badawcze pracujące nad nowymi materiałami elektrodowymi i niewątpliwie ułatwia porównanie wyników własnych badań z danymi dostępnymi w literaturze. Zdaniem recenzenta naturalną kontynuacją badań doktorantki są prace nad charakterystyką tzw. Solid Electrolyte Interface, warstwy powierzchniowej, pasywującej, tworzącej się na granicy elektroda elektrolit i zabezpieczającej przed dalszym przebiegiem reakcji chemicznych

prowadzących do roztwarzania materiałów elektrodowych. W tym przypadku należałoby rozszerzyć zakres badawczy o dobór elektrolitu, ale to już może temat na rozprawę habilitacyjną.

Recenzent nie chce tu szczegółowo omawiać wyników rozprawy. Byłoby to powtórzeniem dyskusji zawartej w pracy doktorantki. Chciałem natomiast raz jeszcze podkreślić nowatorstwo pracy, nawet w ujęciu wspomnianych przeze mnie powyżej prac innych zespołów badawczych. Praca Pani Dominiki jest w moim przekonaniu zamkniętym projektem badawczym bardzo dobrze sformułowanym i wykonanym. Manuskrypt czyta się bardzo dobrze a część wstępna ma duże walory dydaktyczne.

Aby jednak pozostawić sobie pewną możliwość oceny wiedzy doktorantki prosiłbym, aby w czasie publicznej obrony dokładnie wyjaśniła zasadę działania baterii litowo-jonowej chociażby w oparciu o równania 1.1 do 1.3 zawarte w pracy.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr inż. Dominiki Ziółkowskiej 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 i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony. Jednocześnie biorąc pod uwagę wspomniany przeze mnie kilkakrotnie wysoki poziom rozprawy, jej nowatorstwo, jak również fakt opublikowania przez autorkę ośmiu artykułów naukowych w trakcie jej realizacji (większość w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym) proszę wysoką komisję o rozważenie możliwości wyróżnienia rozprawy. Jak już wspomniałem wcześniej na tle inne podobnych prac doktorat Pani Dominiki Ziółkowskiej wyróżnia się ilością i komplementarnością stosowanych metod umiejętnie łącząc metodykę otrzymywania w szczególności modyfikowanych materiałów elektrodowych z opisem ich charakterystyki elektrochemicznej i badaniami powierzchni. Jednym z

przykładów najlepiej ilustrujących powyższe stwierdzenie są badania LFP modyfikowanego powierzchniowo SnO_2 (rozdział 4.1.1.2. rozprawy SnO_2 modified LiFePO_4).

Doktorantka nie tylko sama zsyntezowała materiał, ale pokazała przy pomocy mikroskopii elektronowej, że cyna gromadzi się na powierzchni nanokryształów LiFePO_4 pełniąc rolę ochronną dla materiału elektrodowego. Pomiarzy elektrochemiczne (cyklowanie), pokazały, że baterie z tego materiału są wyraźnie trwalsze od tych zawierających bazowy LFP. Jest to prosty pomysł na zwiększenie trwałości ogniw, co ma duże znaczenie technologiczne. Prace te zostały opublikowane w artykule „D. Ziolkowska, K. P. Korona, B. Hamankiewicz, S.-H. Wu, M.-S. Chen, J. B. Jasinski, M. Kaminska, and A. Czerwinski. The role of SnO_2 surface coating on the electrochemical performance of LiFePO_4 cathode materials. *Electrochimica Acta*, 108:532–539, 2013. który doczekał się już 13 cytowań niezależnych.

Natomiast najczęściej cytowaną pracą Pani Dominiki jest artykuł „M. Krajewski, M. Michalska, B. Hamankiewicz, D. Ziolkowska, K. P. Korona, J. B. Jasinski, M. Kaminska, L. Lipinska, and A. Czerwinski. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ modified with Ag nanoparticles as an advanced anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 245:764–771, 2014” który był cytowany 30 razy. W moim przekonaniu powyższe osiągnięcia w pełni uzasadniają wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani Dominiki Ziółkowskiej. .

