



dr hab. inż. Andrzej Nowak
Prof. PG

Gdańsk, 10.11.2023

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Szczęsnej-Chrzan pt. *„Ogniwa ery post-lithium. Nowe materiały do ogniw sodowo-jonowych”*

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej, prof. dr hab. inż. Janusza Zachary z dnia 29 września 2023 w oparciu o wynik posiedzenia Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej z dnia 26 września 2023.

Wspomniana powyżej dysertacja Pani mgr inż. Anny Szczęsnej-Chrzan została wykonana w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem Pana prof. dr hab. inż. Marka Marcinka.

Praca dotyczy zagadnień związanych z wciąż rozwijającą się tematyką materiałów stosowanych w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii elektrycznej. W obrębie zainteresowań Autorki są przede wszystkim ogniwa sodowo-jonowe (SIB), które stanowią potencjalny zamiennik powszechnie stosowanych ogniw litowo-jonowych (LIB). Doktorantka umiejętnie przeniosła know-how z tematyki ogniw litowo-jonowych do ogniw sodowo-jonowych. Dokonała analizy porównawczej materiałów stosowanych w LIB, aby z powodzeniem zastosować ją przy syntezie materiałów do SIB. Przebadła ponad 50 układów elektrolitów dla ogniw SIB i po optymalizacji wybrała jeden o najlepszych parametrach elektrochemicznych (wysokie przewodnictwo jonowe, stabilność w trakcie pracy półogniwa). Zsyntezowała nowy materiał katodowy do SIB, zoptymalizowała jego skład i z sukcesem skonstruowała ogniwo sodowo-jonowe. Doktorantka krytycznie podeszła do tematyki związanej z rynkiem bateryjnym. Dokonała oceny tego rynku i wskazała kierunki zmian/rozwoju w tematyce związanej z praktycznym wykorzystaniem SIB wliczając w to wykorzystanie sztucznej inteligencji.

Energia elektryczna jest jednym z najważniejszych czynników współczesnego życia. To serce współczesnej gospodarki. Globalne zapotrzebowanie na energię rośnie bardzo szybko i jest jednym z kluczowych powodów, dla których emisja CO₂ jest również bardzo wysoka. Ma to wpływ na zmianę klimatu i zanieczyszczenie. Dekarbonizacja energii elektrycznej mogłaby stanowić platformę do ograniczenia emisji dwutlenku węgla. Co więcej, energia odnawialna może zapewnić każdemu dostęp do energii elektrycznej. Odnawialne źródła energii rozwijają się szybko, ale nie na tyle, aby zaspokoić wymagania światowego zapotrzebowania na energię elektryczną. Przewiduje się, że w 2024 r. produkcja energii elektrycznej z paliw kopalnych pokryje 40% dodatkowego zapotrzebowania, resztę zaś stanowić będzie energia jądrowa. Oczekuje się zatem, że w 2024 r. emisje gazów cieplarnianych z sektora energii elektrycznej wzrosną o 2,5%. Chociaż energia odnawialna rośnie w imponujący sposób, problem polega na tym, że nadal nie jest tam, gdzie należy ją skierować, aby osiągnąć zerową emisję netto.

Wśród odnawialnych źródeł energii najczęściej spotykane są energia słoneczna, wodna, wiatrowa, bioma, geotermalna i pływowa. Ich wykorzystanie następuje głównie w stacjonarnych wielkoskalowych magazynach energii. Jednak w naszej codziennej działalności potrzebny jest jakiś inny system, który można by łatwo zastosować w systemach mobilnych. Do takich zastosowań najlepiej nadają się baterie i kondensatory. Te pierwsze charakteryzują się dużą energią właściwą, drugie – dużą mocą właściwą. Spośród wielu różnych systemów akumulatorów, akumulator metalowo-jonowy wydaje się właściwym wyborem. Dzięki temu charakteryzuje się wysoką sprawnością konwersji energii. Wprowadzone na rynek w 1991 r. i przyznane Johnowi B. Goodenoughowi, M. Stanleyowi Whittinghamowi i Akirze Yoshino Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 2019 r. akumulatory litowo-jonowe (LIB) są powszechnie stosowane jako magazyny energii. Szybki rozwój mobilnych urządzeń elektrycznych ma kluczowe znaczenie w rozwoju alternatywy dla LIB, głównie ze względu na kwestie geopolityczne. Zatem wykorzystanie sodu, którego na Ziemi jest mnóstwo, wydaje się naturalnym wyborem.

Wiele ośrodków, zarówno akademickich jak i przemysłowych, zajmuje się obecnie badaniami nad wykorzystaniem jonów sodu w akumulatorach sodowo-jonowych. Tematyka badawcza Pani mgr inż. Anny Szczęsnej-Chrzan wpisuje się w nią wręcz idealnie.

Praca doktorska jest przedłożona w formie tzw. spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych i liczy 282 strony. W skład tego zbioru wchodzi 10 pozycji, z czego 9 to publikacje, a 1 to rozdział w książce. Indeks Hirscha Doktorantki to 5, a łączny współczynnik oddziaływani IF (ang. *impact factor*) 9 publikacji to 64,0 (z dnia

03.11.2023), co daje wartość średnią 7,11(1). Liczba współautorów jest w zakresie 6-14, co z jednej strony może wydawać się dużą, jednak biorąc pod uwagę charakter pracy przy otrzymywaniu nowych materiałów, konieczność ich charakterystyki technikami fizyki ciała stałego, jest wartością optymalną. W 4 publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem. Do rozprawy dołączone zostały oświadczenia współautorów, z których wynika, że Pani Anna Szczęsna-Chrzan odpowiadała za planowanie, wykonanie oraz interpretację pomiarów elektrochemicznych wliczając do tego przygotowanie materiałów elektrodowych, w tym elektrolitów. Doktorantka była również odpowiedzialna za utrzymanie współpracy z naukowcami z ośrodków zagranicznych. W pracach, w których była pierwszym autorem odpowiadała za „spięcie wszystkiego w całość”.

Zasadnicza część pracy liczy 63 strony. Znaleźć tu można m.in. wykaz skrótów, listę publikacji wchodzących w skład cyklu publikacji stanowiących podstawę rozprawy oraz biogram (o mnie). Interesujący jest fragment *O mnie*, w którym Doktorantka wskazuje, że bardzo konkretnie zaplanowała swoją edukację. Świadczy to o tym, że Pani Anna Szczęsna-Chrzan jest osobą dobrze zorganizowaną. Również udział w 8 projektach badawczych należy uznać za duży sukces, który zapewne przyczynił się do rozwoju naukowego Doktorantki. Wydaje mi się jednak, że stwierdzenie jakoby Orlen należał do największych firm związanych z przemysłem bateryjnym jest trochę na wyrost.

Kolejne rozdziały mają charakter typowy dla rozpraw doktorskich, tzn. zawierają wstęp, część eksperymentalną, omówienie wyników, podsumowanie z wnioskami oraz spis literatury. We wstępie, Autorka skupiła się na analizie rynku akumulatorów oraz przedstawia alternatywę dla akumulatorów litowo-jonowych, jakim mogą być baterie sodowo-jonowe.

Podrozdział *analiza rynku baterii* poświęcony jest problemowi magazynowania energii z wykorzystaniem LIB. Autorka wskazuje, że obecne i przyszłe zapotrzebowanie na energię elektryczną wymagają znalezienia alternatywy dla LIB, co jest związane zarówno z ograniczoną ilością litu w skorupie ziemskiej, jaki i jego rozmieszczeniem (aspekt geopolityczny ma ogromne znaczenie). Dodatkowa kwestia to kontrola składu materiału katodowego. Obecnie stosowane związki na bazie kobaltu (jony kobaltu) są wycofywane z uwagi na ich rakotwórczość. Dochodzą do tego jeszcze kwestie etyczne i ekologiczne.

Fragment *Technologie post-lithium* wskazuje na konieczności zastąpienia technologii litowo-jonowej np. sodową, z uwagi na podobieństwo jonów litu i sodu w mechanizmach gromadzenia ładunku w materiale gospodarza. Wymieniono tu czynniki wpływające na efektywność procesu ładowania/rozładowania ogniwa oraz wskazano korzyści przemawiające za technologią sodową na rzecz litowej.

Mam kilka uwag do tej części:

1. Lit, sód to metale alkaliczne, a nie alkaiczne (literówka).
2. Nie pasuje mi określenie „domena” przy opisie elektrody ujemnej czy też dodatniej. Wydaje mi się, że użycie wyraz elektroda byłoby bardziej wskazane. Uważa, że nie ma konieczności „na siłę” wprowadzać nowej nomenklatury (<https://doi.org/10.1515/pac-2018-0109>).
3. Co rozumie Pani pod pojęciem ogniwo jonowe? Czy są ogniwa niejonowe? Może bardziej precyzyjnie byłoby podpisać Rys. 1.1 jako schemat pracy ogniwa galwanicznego albo po prostu akumulatora?

W części *eksperymentalnej* opisano procedury przygotowywania komponentów ogniwa tj. elektrolitu, materiału katodowego oraz materiału anodowego. Wymieniono również techniki elektrochemiczne, z pomocą których charakteryzowano czy to elektrolit, czy to materiał elektrodowy. Autorka podała, że stosowane gęstości prądowe były w przedziale od 0,05C do 10C. Wielkość C-rate jest charakterystyczna dla danego materiału. Inna będzie dla grafitu, inna dla NMC.

4. Proszę wytłumaczyć co oznacza wielkość 0,05C, 1C oraz 10C, a także proszę podać w jaki sposób wyliczona została gęstość prądu dla 1C i 10C?

Rozdział *Realizacja Indywidualnego Planu Badawczego* to próba implementacji technologii litowej do sodowej. Wyróżnić tu można 7 podrozdziałów. Pierwszy to studia literaturowe i zapoznanie się z metodami badawczymi w temacie doktoratu. Doktorantka zidentyfikowała problemy mogące pojawić się przy próbie wdrożenia technologii sodowej w praktyce oraz zaproponowała rozwiązania mające na celu rozwiązanie lub przynajmniej zminimalizowanie tych problemów. Podrozdział ten to przejaw dojrzałości naukowej Pani Anny Szczęsny-Chrzan.

Kolejne 6 podrozdziałów to opis badań: 1) elektrolitów sodowych na bazie 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolanu sodu (NaTDI – soli otrzymanej w grupie Profesora Władysława Wieczorka) z różnymi rozpuszczalnikami. Z ponad 50 różnych kombinacji wybrano układ składający się z 0.75M NaTDI w mieszaninie EC/DMC (1:1) z dodatkiem 3% FEC, 2) symetrycznego układu elektrod z metalicznego litu w kontakcie z LiTDI oraz elektrod z metalicznego sodu w kontakcie z NaTDI. W etapie tym zoptymalizowano układ poprzez umieszczenie 2 separatorów, 3) modyfikacji zsyntezowanego materiału katodowego do LIB celem otrzymania jego sodowego analogu do SIB, 4) otrzymanego materiału jako katody w

półogniwie sodowym, 5) syntez materiału anodowego będącego anodą w SIB oraz 6) optymalizacji parametrów pracy ogniwa SIB z komercyjną anodą oraz otrzymanym elektrolitem sodowym i zsyntezowanym materiałem katodowym.

Parę pytań/uwag do części związanej z badaniem układów symetrycznych (podrozdział 3.3):

5. Czy w użyciu 2 separatorów chodziło o zapewnienie większej odległości między elektrodami celem uniknięcia zwarcia na skutek powstawania dendrytów?
6. Czy podjęte zostały próby umieszczenia 2 separatorów z włókna szklanego?
7. Dlaczego do testów pełnego ogniwa sodowego wybrano materiał o grubości 250 μm , skoro większą pojemnością właściwą i mniejszą pojemność nieodwracalną cechowała się elektroda o grubości 50 μm ? Nie przekonuje mnie argumentacja, że materiał o grubości 250 μm miał wystarczającą pojemność. Mniejsza masa materiału elektrodowego przy wyższej pojemności grawimetrycznej jest korzystna z praktycznego punktu widzenia (np. mniejsza masa akumulatora w pojazdach elektrycznych).
8. Czy zależność na rys 3.6. nie powinna być liniowa? Zakładając, że materiał jest jednorodny, spodziewałbym się proporcjonalnego wzrostu masy w funkcji grubości. Dlaczego równanie prostej ma wyraz wolny b (teoretycznie dla grubości warstwy wynoszącej 10 μm okazałoby się, że mas materiału aktywnego jest ujemna)?
9. Przy określaniu charakterystyki pracy materiału elektrodowego w funkcji liczby cykli bardziej poprawne jest przedstawienie wykresu zależności pojemności retencji od liczby cykli, a nie wydajności Coulumbowskiej od liczby cykli (jak na Rys. 3.8). Przy wydajności Coulumbowskiej bierzemy stosunek ładowanie/rozładowania dla danego cyklu, co często daje zafałszowany wynik. Wydajność na poziomie 60% (bardzo stabilna na przestrzeni 47 cykli) wydaje się być bardzo dobra, niemniej kształt krzywej na Rys 3.7 temu przeczy. Zgrubne oszacowanie 47 cyklu daje pojemność retencji na poziomie 25%.

Rozdział dotyczący *Ontologii jako narzędzia wspierającego rozwój ogniw post-lithium* skupia się na wykorzystaniu uczenia maszynowego i sztucznej inteligencji w magazynowaniu energii na bazie wyników uzyskanych dla ogniw litowo-jonowych. Takie podejście daje duże możliwości przy stwarzaniu nowych komponentów baterii, na bazie uczenia maszynowego. Podejście ontologiczne wydaje się być odpowiedzią na żmudne i czasochłonne syntezy chemiczne w laboratoriach, gdyż na podstawie baz danych może pomóc przewidzieć efekt syntezy nowego materiału i jego przydatności w praktyce.

10. Czy wydaje się Pani, że podejście ontologiczne w magazynowaniu energii będzie przydatne np. w technologii sodowej? Jak bardzo można „zaufać” sztucznej inteligencji?

Część 5 rozprawy to opis udziału Doktorantki w projektach międzynarodowych. Czytając ten rozdział odniosłem wrażenie, że to Pani Anna Szczęsna-Chrzan była inicjatorem współpracy pomiędzy Katedrą Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z uczelniami w Szwecji, Danii czy Niemczech.

11. Proszę o wyjaśnienie stwierdzenia *Wdrożyłam zarządzenia projektowe jako drogę do realizacji kształcenia doktoranckiego, czego bezpośrednim skutkiem są wypracowane nowe metody pracy i współpracy między ośrodkami badawczymi*. Czy może Pani podać konkretne przykłady problemów i jak te problemy (problem) zostały(został) rozwiązane(y)?

Generalnie, to o czym Doktorantka pisze w tym rozdziale to są praktyki dobrej pracy laboratoryjnej. Jestem przekonany, że z tymi praktykami zetknęła się Pani Anna Szczęsna-Chrzan już na etapie pracy inżynierskiej. Nie jest moim zamysłem umniejszenie osiągnięć Doktorantki na tym polu, niemniej pewne kwestie, jak np. zadania związane z kierowaniem projektem czy też planowanie pracy badawczej są na tyle oczywiste, że umieszczanie ich w rozprawie doktorskiej i wypunktowanie jako osiągnięcia uważam za zbędne.

Rozdział 6 to *Manifest Młodych Naukowców* w kontekście magazynowania energii elektrycznej. Manifest stanowi wezwanie do przemyśleń związanych z rozwojem przemysłu bateryjnego na przyszłość społeczeństwa i środowiska. Młodzi ludzie widzą, że problem już istnieje i dotyczy zarówno nie tylko dostępności surowców i utylizacji odpadów bateryjnych, ale również konieczności stosowania nowych rozwiązań, alternatywy dla magazynowania energii z wykorzystaniem ogniw galwanicznych.

12. Problem z odzyskiem litu z ogniw litowo-jonowych jest powszechnie znany. Czy sądzi Pani, że w przypadku zastąpienia technologii litowej technologią sodową, byłoby łatwiej? Sód, jak to Pani wcześniej wspomniała, jest jednak bardziej reaktywny niż lit.

Kolejny rozdział poświęcony jest artykułom naukowym, które wchodzą w spójny cykl tematyczny dotyczący magazynowania energii. Ta część jest trudna do recenzji z uwagi na fakt, że przedstawione publikacje, i rozdział w książce, zostały już zrecenzowane i ukazały się w bardzo dobrych czasopismach. Zatem w moim osobistym odczuciu recenzowanie opublikowanej pracy jest *masłem maślanym*. Prace 7.1 (1-3) dotyczą tematyki litowej:

7.1.1. *Addition of yttrium oxide as an effective way to enhance the cycling stability of LiCoO₂ cathode material for Li-ion batteries* dotyczy modyfikacji tlenku kobaltu tlenkiem itru i scharakteryzowania go jako materiału katodowego w półogniwie z anodą litową. Zwiększona stabilność otrzymanego materiału elektrodowego została przypisana częściowej zamianie jonów kobaltu jonami itru. Jednakże, jedynie 5% dodatek tlenku itru wykazał pozytywny wpływ na właściwości elektrodowe (wyższa pojemność i lepsza stabilność) w porównaniu do czystego tlenku kobaltu.

7.1.2. *Different strategies of introduction of lithium ions into nickel-manganese-cobalt carbonate resulting in LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ (NMC622) cathode material for Li-ion batteries* to modyfikacja tlenku niklowo-manganowo-kobaltowego polegająca na wprowadzeniu do jego struktury jonów litu z różnych prekursorów i różnymi metodami syntezy (impregnacja mokra (3 prekursory) lub synteza w ciele stałym(1 prekursor)). Metoda impregnacji mokrej okazała się obiecująca. Otrzymano materiały o pojemności nieco wyższej niż pojemność NMC622 otrzymanego metodą syntezy w ciele stałym (mieszanie w młynie). Uzyskane wyniki wskazały, że metoda impregnacji mokrej może z powodzeniem zastąpić drogą metodę syntezy w ciele stałym.

13. Czy zostały podjęte próby opatentowania metody syntezy mokrej materiału katodowego?

7.1.3. *On the Sensitivity of the Ni-rich Layered Cathode Materials for Li-ion Batteries to the Different Calcination Conditions* dotyczy porównania właściwości elektrodowych katod LiNiO₂ z katodami LiNMC622 otrzymanymi w różnych temperaturach kalcynacji. Uzyskane wyniki wskazały, że spośród materiałów NMC622, materiał NMC-900 cechował się najlepszymi parametrami. Zaś wśród próbek na bazie LiNiO₂, temperatura kalcynacji wynosząca 800 °C okazała się najbardziej optymalna.

Kolejne trzy publikacje umieszczone w podrozdziale 7.2 to już tematyka technologii ogniw sodowo-jonowych.

7.2.1. *Designing Electrolytes for Lithium-Ion and Post-Lithium Batteries* to rozdział monografii naukowej dotyczący elektrolitów stosowanych w ogniwach sodowo-jonowych. Doktorantka, na bazie doniesień literaturowych, dokonała przeglądu obecnie używanych soli oraz rozpuszczalników w SIB.

7.2.1. *Systematic Studies on Liquid Sodium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolate (NaTDI)-Based Electrolytes and Its Impact on the Cycling Behaviour Against Wet Impregnated*

WI-NaNMC and Prussian White Cathodes to pierwsza praca doświadczalna, w której Doktorantka zajmuje się tematyką baterii sodowo-jonowych. Jest to publikacja, którą Doktoranta zaplanował i czuwała nad jej realizacją od początku aż do końca. Publikacja jest dwuczęściowa. Część pierwsza dotyczy charakterystyki elektrolitu NaTDI z dodatkiem lub bez dodatku modyfikatora powierzchni jakim jest węgiel fluoroetylenowy (FEC). Część druga to konstrukcja półogniwa ze wspomnianym elektrolitem oraz katodami na bazie a) tlenku sodowo-niklowo-manganowo-kobaltowego (NaNMC) w proporcjach Ni:Mn:Co wynoszącej 6:2:2 lub 3:3:3 lub b) bieli pruskiej (heksacyjanożelazianu (II) żelaza (II) i sodu). Uzyskane wyniki wskazały, że odpowiednio zoptymalizowany elektrolit na bazie NaTDI jest w stanie konkurować z komercyjnymi elektrolitami zawierającymi NaPF₆. Konstrukcja półogniwa z NaNMC dała obiecujące wyniki dla materiału, gdzie ilość jonów niklu była najmniejsza. W przypadku bieli pruskiej, użyty elektrolit również spełnił swoje zadanie. Porównanie uzyskanych wyników, w tym samym elektrolicie, pozwoliło na weryfikację, czy mokra impregnacja NaNMC jest korzystna w porównaniu do parametrów elektrodowych otrzymanych dla bieli pruskiej. Wnioskiem końcowym jest stwierdzenie, że obie próby zakończyły się sukcesem (w przypadku katod na bazie NaNMC kluczowa jest ilość jonów niklu), pomimo, że pojemność materiału WI-NaNMC-333 była niższa niż dla bieli pruskiej.

14. Proszę o doprecyzowanie (poprawienie jeżeli jest to wskazane) zdania: *...wysoka zawartość kobaltu, odwrotnie jak dla materiałów litowych nie sprzyja poprawie parametrów pracy ogniwa.* (str. 56). Patrząc w ten sposób można zamiennie stwierdzić, że to duża zawartość manganu ma pozytywny wpływ na parametry pracy ogniwa SIB. Czy nie jest to literówka, gdzie zamiast wyrazu *kobalt* powinien być *nikiel*? Pojemność katody LiNMC 333 jest niższa niż katody LiNMC 622.

7.2.3. Kontynuacją badań w tematyce baterii sodowo-jonowych jest publikacja pt. *Development of titanium and yttrium doped sodium-cobalt oxide cathodes and their behaviour in cells with electrolytes based on NaTDI Hückel salt with NaPF₆ salt additive*, która traktuje o tlenku sodowo-kobaltowym modyfikowanym jonami itru lub jonami tytanu jako materiałach katodowych w SIB. Dodatkowo zbadano wpływ dodatku soli NaPF₆ do elektrolitu na bazie NaTDI na pojemność właściwą oraz stabilność w trakcie cykli polaryzacyjnych otrzymanych materiałów katodowych. Uzyskane wyniki wskazały, że przy domieszkowaniu materiału katodowego jonami tytanu zalecane jest użycie mieszaniny soli NaTDI oraz NaPF₆. Dla materiału NaY_xCo_{1-x}O₂ dodatek NaPF₆ do elektrolitu nie był konieczny. Również w tej pracy, Pani Anna Szczęsna-Chrzan pełniła rolę wiodącą przy powstawaniu publikacji. Zaplanowała badania i konsekwentnie realizowała założenia planu. Analityczne podejście do problemu

zaowocowało pomysłem dodatku soli NaPF_6 celem poprawienia parametrów pracy materiałów elektrodowych. Zoptymalizowanie składu komponentów ogniwa daje nadzieję, na praktyczne wykorzystanie otrzymanego materiału katodowego.

Ostatni cykl publikacji to prace ponownie powracające do tematyki baterii litowo-jonowych.

7.3.1 *Toward a Unified Description of Battery Data* to praca o charakterze przeglądowym, w której położono nacisk na wykorzystanie sztucznej inteligencji i uczenia maszynowego do celów bateryjnych. Publikacja powstała jako efekt współpracy międzynarodowej w ramach projektu Big-Map, a wkład Doktorantki dotyczył opisu poszczególnych komponentów ogniwa implementując je w podejście ontologiczne.

7.3.2 *Structural and conductivity investigations of composite polymer electrolytes based on poly(oxyethylene)* dotyczy wpływu dodatków nieorganicznych do wielkocząsteczkowego politlenku etylenu i określeniu ich oddziaływania na właściwości PEO jako elektrolitu stosowanego w LIB. W pracy tej Doktorantka była odpowiedzialna za napisanie wstępu oraz sporządzenie wykresów wraz z ich interpretacją. Niestety nie są podane, które to wykresy były samodzielnie sporządzone przez Panią Annę Szczęsny-Chrzan.

7.3.3 *Lithium polymer electrolytes for novel batteries application: the review perspective* to artykuł o charakterze przeglądowym, w którym szczegółowo przedstawiono stan wiedzy dotyczący elektrolitów polimerowych. Doktorantka przygotowała rozdział 5, który zawierał opis metod stosowanych do modyfikacji elektrolitów polimerowych jak np. zwiększanie elastyczności, polepszenie przewodnictwa jonowego, zwiększenie stabilności mechanicznej itp. Rozdział wraz z podrozdziałami jest napisany bardzo klarownie i ujmuje znaczną część odnośników literaturowych dotyczących tej tematyki. Widać, że Doktorantka bardzo rzetelnie przyłożyła się do swojej części pracy.

7.3.4 *Ionic conductivity, viscosity, and self-diffusion coefficients of novel imidazole salts for lithium-ion battery electrolytes* to praca, w której przedstawiono nowe sole litu będące pochodnymi imidazolu (pierwszy raz zsyntezowane w grupie Prof. Wieczorka), a które mogą mieć potencjalne zastosowanie jako elektrolit w ogniwach litowo-jonowych. Główny cel pracy polegał na określeniu zależności pomiędzy rodzajem soli a przewodnictwem jonowym, lepkością oraz współczynnikiem dyfuzji anionu. Zadaniem Doktorantki było przeprowadzenie badań elektrochemicznych dla wcześniej przygotowanych roztworów elektrolitów.

15. Czy może Pani uzasadnić dlaczego w żadnej publikacji dotyczącej charakterystyki elektrochemicznej materiału katodowego, czy to do LIB czy też do SIB, nie ma krzywych cyklowoltamperometrycznych? Technika ta jest szeroko stosowana w tematyce

baterijnej, daje możliwość określenia mechanizmu gromadzenia ładunku czy wyznaczenia współczynnika dyfuzji jonów (bardzo wskazane dla nowych materiałów elektrodowych).

W rozdziale zatytułowanym *Podsumowanie i wnioski* Doktorantka wypunktowuje założenia Indywidualnego Planu Badawczego, które sobie postawiła i które zrealizowała. Pani Annie Szcześnie-Chrzan udało się przenieść technologię otrzymywania katod do baterii litowo-jonowych na grunt baterii sodowo-jonowych, co zaowocowało syntezą katody tlenkowo-niklowo-manganowo-kobaltowej z jonami sodu. Doktorantka zoptymalizowała również skład elektrolitu na bazie soli NaTDI do ogniw sodowo-jonowych i z powodzeniem stosowała ten elektrolit w swoich badaniach publikując uzyskane wyniki w bardzo dobrych czasopiśmie branżowych. Dążąc do otrzymania wszystkich kluczowych komponentów ogniwa sodowo-jonowego, podjęto również próbę otrzymania materiału anodowego na bazie tlenku sodowo-tytanowego (analogicznie jak w przypadku tlenku litowo-tytanowego, LTO, w technologii LIB). Próba ta nie zakończyła się sukcesem, niemniej uzyskane wyniki mogą wskazać kierunek zmian, aby uzyskać w przyszłości zamierzony efekt.

16. W jaki sposób mogłaby Pani poprowadzić syntezę NTO, aby uzyskać materiał anodowy o lepszych parametrach pracy tj. wyższej pojemności właściwej, lepszej stabilności elektrodowej? Czy takie prace są planowane?

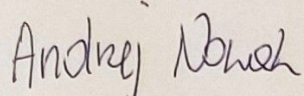
Doktorantka wskazuje tu istotę wykorzystania najnowszych osiągnięć naukowych w dziedzinie sztucznej inteligencji celem zastosowania jej tematyce baterijnej.

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że rozprawa stanowi bardzo istotny wkład w badania nad układami magazynowania energii opartymi na ogniwie sodowo-jonowym. Prezentowana praca nie ogranicza się do syntezy materiału elektrody, ale wykracza poza nią, obejmując poprawę zarówno jej właściwości elektrodowych, jak również optymalizację soli użytej do sporządzenia elektrolitu. W trakcie realizacji zaplanowanych badań Pani Anna Szcześnie-Chrzan osiągnęła swoje cele. Wychodząc z tematyki katod w bateriach litowo-jonowych weszła w tematykę sodową. Wykazała się umiejętnością prowadzenia prac eksperymentalnych, doboru odpowiednich technik badawczych, umiejętnością dyskusji uzyskanych wyników na tle literatury przedmiotu oraz wyciągania wniosków na podstawie uzyskanych wyników. Sposób prowadzenia dyskusji w rozdziałach III-VII świadczy o dojrzałości badawczej Doktorantki. Dorobek publikacyjny robi duże wrażenie. Nieczęsto się

zdarza, żeby Doktorant był współautorem w pracy o IF=27.8. Osobiście uważam, że temat pracy nie do końca pokrywa się z zawartością. Ilość publikacji dotycząca tematyki ogniw litowo-jonowych jest zbyt duża w stosunku do prac odnoszących się do SIB. Może warto było bardziej zastanowić się nad tytułem, aby ujęte w nim były również materiały katodowe do LIB?

Reasumując, pomimo pewnych krytycznych komentarzy, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej i spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej z prośbą o dopuszczenie pani mgr inż. Anny Szczęsnej-Chrzan do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,



Dr hab. inż. Andrzej Nowak, Profesor PG