



Łukasiewicz
Instytut Metali
Nieżelaznych

Oddział w Poznaniu



dr hab. inż. Mariusz Walkowiak

Poznań, 09.10.2023

Sieć Badawcza Łukasiewicz
- Instytut Metali Nieżelaznych
ul. Forteczna 12
61-362 Poznań

**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Marka Broszkiewicza
pt. „Badania kompatybilności elektrolitów opartych na soli LiTDI
z komponentami ogniwo litowo-jonowych”**

Wstęp

Urządzenia do magazynowania energii elektrycznej wykorzystujące w swoim działaniu procesy elektrochemiczne, przede wszystkim zaś ogniwa i baterie, stały się w ostatnim czasie oczywistym i niezastąpionym elementem życia. Szczególną pozycję wśród nich zajmuje rodzina technologii litowo-jonowych (Li-ion), które od czasu pierwszej komercjalizacji przez firmę Sony w roku 1991 przeszły niewyobrażalną ewolucję i zwiększyły niemal czterokrotnie masową gęstość energii, tym samym umożliwiając bezprecedensowe rozpowszechnienie się mobilnych urządzeń elektrycznych, w tym przede wszystkim elektroniki użytkowej i samochodów elektrycznych. Chociaż technologie Li-ion w swoich rozmaitych wariantach stanowią obecnie pierwszy wybór dla większości zastosowań wymagających zarówno wysokich gęstości energii jak i mocy, część ekspertów uważa, że „klasyczne” ogniwa Li-ion dochodzą obecnie do kresu możliwości rozwoju i dalszy postęp będzie raczej inkrementalny, skok jakościowy umożliwią dopiero przyszłe rozwiązania określane jako „post-Li-ion”. Pomimo to w dalszym ciągu zauważalny jest ciągły, wyraźny progres w odniesieniu do wszystkich właściwości użytkowych ogniwo Li-ion, takich jak masowa i objętościowa gęstość energii, gęstość mocy, bezpieczeństwo, koszt, dostępność materiałów, recycling i inne. Progres ten możliwy jest dzięki intensywnym badaniom materiałowym, głównie w obszarze materiałów anodowych, katodowych i elektrolitów. Szczególnie elektrolit jest często niedocenianym składnikiem ogniwa Li-ion. Rzeczywiście, nie decyduje on bezpośrednio o pojemności ogniwa, natomiast ma pośredni wpływ i udział we wszystkich istotnych parametrach użytkowych źródła prądu. Pomijając nawet na chwilę cały ogromny nurt badań związanych z elektrolitami stałymi, to nawet w



Strona 1 z 7

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu
61-362 Poznań, ul. Forteczna 12, Tel: +48 61 27 97 800
E-mail: claio@claio.poznan.pl | NIP: 631 020 07 71, REGON: 000027542, BDO:000011457
Sąd Rejonowy w Gliwicach, X Wydział Gospodarczy | KRS: 0000853498
Bank SANTANDER nr konta: 73 1090 1346 0000 0000 3400 0300 PL
Bank SANTANDER nr konta: 40 1090 1346 0000 0001 3343 4042 EUR | KOD SWIFT: WBKPPPLP

zakresie „tradycyjnych” elektrolitów ciekłych widoczny jest stały trend poszukiwania nowych, bardziej optymalnych rozwiązań w zakresie rozpuszczalników, soli i dodatków funkcjonalnych. Z tego punktu widzenia rozprawa Pana mgr inż. Marka Broszkiewicza wpisuje się w ważny nurt stosowanych badań naukowych, o bardzo wysokim potencjale znalezienia zastosowania w praktyce przemysłowej.

Uwagi do koncepcji rozprawy, strony formalnej i warstwy edytorskiej

Przedstawiona do recenzji rozprawa liczy 203 strony, łącznie 122 rysunki (w tym 52 w aneksie), oraz 21 tabel (w tym 5 w aneksie). Rozprawa składa się ze wstępu teoretycznego (71 stron), części doświadczalnej (56 stron, w tym same wyniki 36 stron), bibliografii i aneksu.

W obszernym wstępie teoretycznym doktorant omawia szeroko ogniwa litowo-jonowe pod kątem mechanizmów i stosowanych materiałów. Po opisaniu zasady działania ogniwa Li-ion w pkt. 1.2, doktorant skoncentrował się na elektrolitach. Opisane zostały ich główne typy (elektrolity, ciekłe, stałe, żelowe), a następnie osobno rozpuszczalniki, sole, dodatki i separatory. Ta część pracy zawiera bardzo dużą ilość danych literaturowych charakteryzujących fizykochemicznie poszczególne związki, skrupulatnie zebrane z obszernej literatury naukowej, jak również wzory strukturalne, świadcząc o bardzo dobrym rozeznaniu doktoranta w obszarze składników elektrolitów. Jest to cenne z uwagi na główny temat przedstawionej pracy. W dalszej kolejności doktorant zajął się innymi komponentami ogniwa, w tym przede wszystkim podstawowymi materiałami anodowymi i katodowymi stosowanymi w komercyjnych ogniwach. Na koniec omówione zostało zagadnienie kompatybilności materiałów aktywnych, co jest istotne z uwagi na drugi cel pracy, jakim jest właśnie kompatybilność elektrolitów z LiTDI z typowymi anodami i katodami.

Cel pracy jest dość lakonicznie sformułowany w podsumowaniu części literaturowej. Głównym celem pracy było wszechstronne przebadanie właściwości elektrolitów z LiTDI jako solą i węglanem propylenu jako rozpuszczalnikiem. Nieco brakuje pogłębionego opisu motywacji jaka kierowała doktorantem przy doborze przedmiotu swoich badań. Sama sól LiTDI jest opisana w części literaturowej na równi z innymi solami, podobnie jak PC wśród rozpuszczalników. Dopiero w podsumowaniu nadmieniono, że połączenie LiTDI/PC nie było dotychczas szeroko badane, zaś PC posiada zaletę w postaci teoretycznie szerszego zakresu temperaturowego pracy, chociaż aby to empirycznie

Strona 2 z 7



zweryfikować należałoby chyba zmierzyć pojemności wyładowania pełnych ogniw w odpowiednio szerokim zakresie temperatur, o co doktorant się nie pokusił. Pomimo tych uwag, cel jaki postawił sobie doktorant można uznać za ważki z naukowego i praktycznego punktu widzenia.

Podsumowując, część literaturowa jest ogólnie raczej mocną stroną rozprawy z uwagi na swoją szczegółowość i ogrom danych, choć autor nie ustrzegł się błędów. Świadczy ona o bardzo dobrym rozeznaniu doktoranta w szeroko rozumianej tematyce materiałów dla ogniw litowych, ze szczególnym uwzględnieniem elektrolitów. Można przyczepić się do relatywnie małej liczby rysunków poglądowych. Dla przykładu w obszernej (jak na pracę dotyczącą elektrolitów ciekłych) sekcji dotyczącej elektrolitów polimerowych nie ma ani jednego rysunku czy schematu ilustrującego podstawowe omawiane koncepty. Podobnie w sekcji opisującej materiały elektrodowe dobrze byłoby zilustrować chociażby odpowiednie struktury krystaliczne.

Część doświadczalna rozpoczyna się omówieniem stosowanych w pracy technik badawczych i pomiarowych. Praca składa się niejako z dwóch nurtów. Pierwszym jest badanie i optymalizacja składów samych elektrolitów pod kątem przewodnictwa, zaś drugim – badania kompatybilności elektrolitów z wybranymi materiałami elektrodowymi. Jeśli chodzi o użyte techniki badawcze, jest to dość klasyczny, a nawet minimalistyczny zestaw, szeroko stosowany w charakteryzacji elektrolitów i materiałów elektrodowych, obejmujący dla elektrolitów: pomiary przewodnictw właściwych w zależności od temperatury techniką EIS i liczby przenoszenia kationu litu, zaś dla elektrod: cykliczną woltometrię w układzie trójelektrodowym z litową elektrodą przeciwną i odniesienia, również połączoną z pomiarami impedancji, stałoprądowe ładowanie/wyładowanie. Z technik nieelektrochemicznych zastosowano jedynie obrazowanie SEM/EDX post-mortem elektrod.

Wyniki badań zostaną omówione w dalszej części recenzji. W aspekcie formalnym, znaczną część wyników wydzielono w postaci aneksu co wydaje się być generalnie dobrym rozwiązaniem z punktu widzenia czytelności pracy, biorąc pod uwagę jej charakter (stosunkowo duża liczba podobnych pomiarów).

Bibliografia jest bardzo obszerna (zawiera aż 429 pozycji literaturowych), a nawet być może zbyt obszerna. Trudno sobie bowiem wyobrazić aby doktorant był w stanie szczegółowo zapoznać się ze wszystkimi tekstami.

Gwoli rzetelności należy zgłosić pewną liczbę błędów edytorskich, niezręcznych sformułowań, a nawet błędów ortograficznych. Oto kilka przykładów z brzegu:

- 1) S. 12: „Potencjał ogniwa wynika z różnicy potencjału wiązania jonów litu w obu elektrodach” (raczej napięcie ogniwa)
- 2) S.12: „formę pustą jak i nalitowaną obu elektrod”
- 3) S. 12: „Elektrody te muszą charakteryzować się przewodnictwem elektronowym oraz jonowym” (jakim konkretnie?)
- 4) S. 12: „solid electrolyte interface” (powinno być raczej solid electrolyte interphase)
- 5) S. 34: “Eksfoliacja jest obserwowana przy wykożystaniu węgla propylenu” (pisownia oryginalna)
- 6) S. 37: „Cyklowanie elektrolitu opartego na AN udało się uzyskać jedynie dla bardzo stężonych elektrolitów” (zbyt żargonowo)
- 7) S. 67: „Kolejnymi rodzajami materiałów węglowych, które mogą być stosowane jako anody do ogniw litowo-jonowych, są soft carbon i hard carbon” (przyjęte są polskie nazwy, ponadto w innych miejscach używając angielskich terminów stosuje się kursywę)
- 8) Rys. 12-14: „Temperatury tonienia...”

Szczegółowe uwagi merytoryczne do wyników badań

Jonowe przewodnictwo właściwe można w pewnym uproszczeniu uznać za najważniejszy parametr charakteryzujący elektrolit. Dlatego też zrozumiałe jest, że doktorant w pierwszym rzędzie skupił się na tym badaniu optymalizując wstępnie swoje składy. Doktorant pokazał, jak kształtuje się przewodnictwo jonowe elektrolitów opartych na PC i jego mieszaninach z DEC, EMC i DMC w zależności od stężenia soli LiTDI. Wyznaczył stężenia soli, przy którym występuje maksimum przewodnictwa. Badania zweryfikowały zasadność łączenia PC z drugim rozpuszczalnikiem, które to połączenie w większości kombinacji przynosi poprawę, co jest wnioskiem praktycznym w kontekście ewentualnych zastosowań. Kwestia monotoniczności zależności przewodnictwa od stężenia jest dla mnie dyskusyjna. Niekiedy trudno ocenić, czy „lokalne maksima” nie są po prostu wynikiem przypadkowego rozrzutu wyników. W kontekście podstawowej motywacji do stosowania PC, jaką jest możliwość pracy w niższych temperaturach, zaskakuje brak porównania z „klasycznymi” układami zawierającymi EC, a także ograniczenie dolnego zakresu temperatur do 0°C. Doktorant miał możliwości aparaturowe aby zejść na przykład do -30°C. W

związku z tym badanie pozwoliło zoptymalizować skład, ale nie pokazało decydujących przewag. Trochę mylące jest też mieszanie rozpuszczalności z przewodnictwem (s. 91), tak jakby doktorant milcząco założył, że maksimum przewodnictwa jest jednoznaczne z maksimum rozpuszczalności soli. Być może stoi za tym uzasadnienie teoretyczne, ale brak go w pracy.

Pomiar liczb przenoszenia jest istotnym i z pewnością wartym zbadania parametrem charakteryzującym elektrolit. W pracy pokazano, jak zmienia się on w funkcji stężenia soli. Skorelowanie tych danych z pomiarami przewodnictw jest jednak problematyczne, ponieważ są one zaprezentowane w innych jednostkach (mol kg^{-1} vs. mol kgPC^{-1}).

Badając elektrolity techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej doktorant pośrednio odniósł się do stosowalności swoich składów w warunkach niskich temperatur, co było niewątpliwie potrzebne. Jak wspomniano wcześniej, zestaw badań elektrolitów jest dość minimalistyczny. Warto byłoby na przykład podjąć próbę skorelowania przewodnictw właściwych z lepkościami elektrolitów, która to właściwość jest technologicznie istotna z punktu widzenia zwilżalności elektrod. Ponadto na przyszłość warto zasugerować dodatkowe techniki, takie jak badanie chemicznej stabilności granicy faz w ogniwach symetrycznych z elektrodami litowymi techniką EIS, lub też badanie elektrochemicznej stabilności anodowej.

W części dotyczącej kompatybilności elektrolitów z wybranymi elektrodami, doktorant zaczął od techniki woltametrii cyklicznej w półogniwach, obserwując zachowanie szeregu składów elektrolitów w kombinacji z wybranymi elektrodami. Dobór materiałów elektrodowych (trzy anody i cztery katody) jest racjonalny z punktu widzenia aktualnego stanu techniki. Technika potencjodynamiczna nie jest na ogół techniką pierwszego wyboru przy wyznaczaniu parametrów użytkowych elektrod, niemniej doktorat skrupulatnie zebrał w Tabeli 13 procentowe wydajności ładowania. Do samych krzywych trudno mieć uwagi polemiczne. Co ciekawe, wspomniane wydajności dla elektrolitów z LiTDi są najczęściej niższe niż dla elektrolitów z LiPF_6 . Zwracają też uwagę bardzo słabe wyniki dla anod z grafitu i C/Si, i to dla wszystkich elektrolitów. Zachodzi podejrzenie, że wystąpił tu problem z preparatyką elektrod, choć być może doktorant ma na to inne racjonalne wyjaśnienie. Cykliczne stałoprądowe ładowania/wyładowania („cyklowania galwanostatyczne”) półogniw katodowych i LTO potwierdzają, że elektrolity z LiTDi zachowują się na ogół poprawnie (podobnie lub nieco gorzej od elektrolitu referencyjnego) w trakcie przedłużonej pracy cyklicznej. Tu przydałaby się tabela zbiorcza z

Strona 5 z 7



pojemnościami właściwymi, na szczęście wiele można odczytać z wykresów. Niestety dla anod grafitowej i C/Si potwierdza się problem z preparatyką elektrod, ponieważ elektrody najczęściej szybko tracą początkową pojemność. Generalnie nasuwa się uwaga, iż niektóre z pomiarów wymagałyby powtórzenia.

Schodkowe krzywe impedancyjne pozwoliły doktorantowi prześledzić ewolucję parametrów charakteryzujących warstwy pasywne niektórych materiałów w badanych elektrolitach w trakcie przebiegów potencjodynamicznych (rezystancja omowa elektrolitu, rezystancja warstwy pasywnej, rezystancja przeniesienia ładunku). Badanie przeprowadzono dla elektrody grafitowej i z domieszką krzemu. Badania pokazują dość jasno, że elektrolity z LiTDI przegrywają jednak konkurencję z LiPF₆ na polu oporów.

W toku kolejnych prac doktorant wykonał pełne ogniwa Li-ion z anodą grafitową lub C/Si i katodą NMC i przeprowadził raczej krótkie testy żywotności cyklicznej (50 cykli). W Tabeli 14 zebrano parametry pojemnościowe w pierwszych cyklach w przeliczeniu na gram materiału katodowego (warto byłoby to wyraźnie zaznaczyć w podpisach rysunków i tabeli). Zwracają uwagę na ogół niższe pojemności ogniw z LiTDI, ale z kolei badanie pokazało przewagę jednego z wariantów elektrolitu z LiTDI we współpracy z anodą grafitową w trakcie przedłużonej pracy cyklicznej, co jest wynikiem obiecującym. Również badanie retencji pojemności dla zwiększonych obciążeń prądowych ujawnia pewien potencjał drzemiący w elektrolitach z LiTDI we współpracy z elektrodą grafitową. Badania post-mortem wykonane techniką SEM/EDX na elektrodach po cyklu pierwszym i pięćdziesiątym pierwszym pozwoliły doktorantowi bezpośrednio, choć w bardzo ograniczonym zakresie, zaobserwować zmiany morfologiczne i chemiczne powierzchni tychże elektrod w zależności od użytego składu elektrolitu, co niewątpliwie jest cennym uzupełnieniem badań elektrochemicznych.

Dyskusja wyników w części poświęconej optymalizacji układów bazujących na PC pozostawia lekki niedosyt. Doktorant prezentuje bowiem ponownie zestawienia przewodnictw jonowych dla różnych składów elektrolitów, zmieniając jedynie jednostki (z mol/kg_{PC} na mol/kg_{rozp}). Jest to więc jakby kontynuacja prezentacji wyników badań z wcześniejszego rozdziału. Główną konkluzją z badań jest stwierdzenie dość banalnej prawdy, iż najwyższe przewodnictwa uzyskuje się w układach z DMC, co jak sam autor wskazuje można wytłumaczyć najniższą lepkością tego rozpuszczalnika. Notabene, szkoda że nie przewidziano w pracy pomiarów lepkości, co pozwoliłoby empirycznie skorelować te dane. W tej dyskusji brakuje też nieco odniesienia do samej soli

Strona 6 z 7



LiTDI i próby wyjaśnienia na podstawie własnych badań dlaczego właśnie ta sól zasługuje na szersze wykorzystanie w praktyce przemysłowej. Część dyskusji poświęcona kompatybilności elektrolitów z elektrodami jest mocną stroną pracy. Doktorant omawia w niej zjawiska międzyfazowe w badanych przez siebie układach, podejmując próbę wyjaśnienia obserwowanych zjawisk chemizmem poszczególnych składników, z uwzględnieniem zjawisk niekorzystnych, takich jak zwiększone nadpotencjały w układach z LiTDI i związane z tym gorsze funkcjonowanie przy wyższych obciążeniach prądowych. Z badań wynika, iż korzystne jest zastosowanie dodatków wspomagających tworzenie warstwy pasywnej, co jest istotnym wnioskiem aplikacyjnym.

Podsumowanie

Wyniki prac pana mgr inż. Marka Broszkiewicza nie wykazały moim zdaniem istotnej przewagi LiTDI nad LiPF₆ w aspekcie parametrów użytkowych ogniw, przynajmniej w zakresie zjawisk objętych tymi badaniami. Nie jest to jednak dyskwalifikujące z uwagi na charakter pracy, który jest ekstensywny, jeśli można się tak wyrazić. Doktorant podjął się bowiem żmudnego, acz niekiedy bardzo potrzebnego zadania optymalizacji elektrolitów poprzez inkrementalne zmiany składów. Dzięki temu skrupulatnemu podejściu praca ma walor bardzo praktyczny, choć być może kosztem mniej pogłębionego wglądu w przyczyny określonych właściwości badanych układów. Celem zasadniczym pracy była optymalizacja składów elektrolitów zawierających LiTDI jako źródło jonów i cel ten został zrealizowany. Położono podwaliny pod ewentualną komercjalizację tej soli, choć bez jasnego zademonstrowania jej przewag. Być może potencjalne przewagi leżą gdzieś indziej, na przykład w koszcie produkcji lub przyjazności dla środowiska, wtedy znajdzie się przesłanka do wdrożenia nawet przy właściwościach użytkowych porównywalnych z tzw. benchmarkami. Praca zawiera pewne niedociągnięcia warsztatowe i edycyjne, za które należy się doktorantowi upomnienie. Całościowo jednak praca jest wystarczająco wartościowa, szczególnie w kontekście całości dorobku zespołu badawczego, w którym doktorant pracuje. W związku z tym uznaję, iż praca spełnia wymagania stawiane w Ustawie o Tytule i Stopniach Naukowych i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Marka Broszkiewicza do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Poznań 9.10.2023

Strona 7 z 7

