



UNIWERSYTET  
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 06.03.2024 r.

dr hab. Zbigniew Rogulski, prof. ucz.  
Wydział Chemii  
Uniwersytetu Warszawskiego

### Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Marka Broszkiewicza pt.

„Badanie kompatybilności elektrolitów opartych na soli LiTDI  
z komponentami ogniwo litowo-jonowych”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska wykonana została w Katedrze Chemii Nieorganicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, promotorem pracy jest dr hab. Leszek Niedzicki, prof. ucz. Celem pracy było zbadanie kompatybilności elektrolitów bazujących na 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolanie litu (LiTDI) z komponentami ogniwo litowo-jonowych.

#### Aspekt tematyczny pracy

Rozwijający się dynamicznie rynek akumulatorów litowo-jonowych znajdujących zastosowanie do zasilania urządzeń mobilnych, samochodów elektrycznych i hybrydowych oraz w systemowych i prosumenckich magazynach energii stawia przed producentami ogniwo nowe wyzwania w zakresie zwiększenia parametrów użytkowych, poprawy bezpieczeństwa eksploatacji oraz zastosowania do ich konstrukcji komponentów zmniejszających negatywne oddziaływanie akumulatorów na środowisko.

Jednym z kierunków rozwoju ogniwo litowo-jonowych są badania nad opracowaniem nowych elektrolitów lub zmodyfikowaniem składu stosowanych tradycyjnie układów. W przypadku elektrolitów ciekłych poprawa parametrów użytkowych może zostać dokonana przez odpowiedni dobór układu sól-rozpuszczalnik. Analizowana w pracy sól LiTDI jest jednym z najbardziej obiecujących związków mogących zastąpić  $\text{LiPF}_6$ . Dane literaturowe potwierdzają zwiększoną stabilność tego związku w ogniwo litowo-jonowych. Pewnym ograniczeniem związanym ze stosowaniem LiTDI jest konieczność użycia dodatków stabilizujących warstwę SEI.

Tematyka podjętych badań jest niezwykle aktualna i nowatorska i odpowiada na wzrastające zapotrzebowanie w zakresie rozwoju rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających poprawę parametrów użytkowych ogniw litowo-jonowych.

### **Aspekty formalne pracy**

Rozprawa doktorska została napisana w klasycznym układzie. Podział pracy jest typowy i zrównoważony w swojej objętości. Uwzględniając dane zawarte w aneksie zachowano odpowiednie proporcje pomiędzy częścią opisową (70 stron), badawczą (55 stron) i aneksem (28 stron). Rozprawa została przedstawiona na 203 stronach, składa się z 4 głównych rozdziałów i została opatrzona dobrze zaprojektowanymi rycinami i tabelami. Wybór cytowanego piśmiennictwa oceniam jako właściwy. Autor cytuje 419 pozycji literaturowych. Cytowanie jest poprawne, dobrze przedstawia stan techniki oraz stanowi dobrą bazę do interpretacji uzyskanych wyników oraz wyciągnięcia wniosków.

Pewnym niedociągnięciem jest umieszczenie celów pracy w streszczeniu. Zagadnienia związane z celem pracy pojawiają się w kilku miejscach rozprawy. Aspekt jasnego uwidocznienia celów pracy jest szczególnie ważny w kontekście oceny zasadności dobranych metod badawczych oraz uzyskanych rezultatów. W mojej opinii w pracy powinien znaleźć się osobny podrozdział wskazujący i uzasadniający cele badawcze.

W części literaturowej Doktorant skupia się na przedstawieniu podstawowych informacji w zakresie budowy ogniw litowo-jonowych, kładąc szczególny nacisk na obszary konstrukcyjne, w obrębie których możliwe jest dokonanie modyfikacji (przede wszystkim w zakresie inżynierii materiałowej) wpływających pozytywnie na parametry użytkowe ogniw.

Z uwagi na podjętą tematykę pracy główna część literaturowa prezentuje szeroko rozumiane aspekty związane z elektrolitami stosowanymi w ogniwach litowo-jonowych. Doktorant prezentuje podział elektrolitów na ciekłe, stałe polimerowe oraz żelowe. Opisuje zalety oraz ograniczenia zastosowania poszczególnych typów elektrolitów zarówno w pracach badawczych z wykorzystaniem półogniw oraz do konstrukcji ogniw. W sposób precyzyjny przedstawia rolę odpowiednich rozpuszczalników oraz stosowanych soli wpływających na stabilność termiczną, chemiczną i elektrochemiczną całego ogniwa litowo-jonowego. Na podkreślenie zasługuje syntetyczne i zwięzłe przedstawienie wpływu stosowanych dodatków na przewodność kationową elektrolitu, stabilizujących elektrolit oraz warstwy SEI i CEI. W części tej znajdują się również informacje na temat zasadności i możliwości stosowania dodatków uniepalniających oraz chroniących ogniwo przed przeładowaniem.

W kolejnej części pracy doktorskiej przedstawione zostały podstawowe informacje w zakresie stosowanych do konstrukcji ogniw litowo-jonowych materiałów elektrodowych (anodowych i katodowych) oraz zjawiskach zachodzących na granicach faz związanych z powstawaniem warstw pasywacyjnych na materiale anodowym i katodowym.

Powyższa część pracy napisana jest poprawnie, zauważyć można pewne niedociągnięcia, nieścisłości natury językowej lub stylistycznej np.:

1. str. 9 – „Podstawowym rozwiązaniem o szybkiej reakcji ....” – wprowadzona jest nowatorska klasyfikacja rozwiązań bez podania źródła klasyfikacji,
2. str. 10 – tlenek manganu ( $MnO_2$ ) – poprawne nazewnictwo to tlenek manganu(IV) ( $MnO_2$ ),
3. str. 11 – w ogniwach litowo-jonowych elektrody stanowią magazyn energii w postaci jonów litu – prawdopodobnie chodziło o to, że energia magazynowana jest z wykorzystaniem jonów litów w materiale elektrodowym,
4. str. 53 – brak w nazwie  $LiPF_6$  „litu”, itp.

Przedstawione uwagi nie wpływają na pozytywny odbiór tej części pracy.

### **Aspekt merytoryczny pracy**

Przedstawiona do recenzji część doświadczalna rozprawy doktorskiej podzielona została na opis wykorzystanych w pracy materiałów elektrodowych, sposobu przygotowania roztworów oraz metodyki badań uzyskanych mieszanin w tym ogniw w układzie Swagelok oraz guzikowych typu CR2032. Zastosowane techniki zostały dobrane poprawnie. W tej części pracy nasuwają się pytania natury technicznej w zakresie:

1. Jakie przesłanki kierowały Doktorantem przy wyborze stosunków molowych odpowiednich rozpuszczalników?
2. Powierzchnia badanych ogniw w układzie Swagelok oraz guzikowych typu CR2032 jest taka sama. Wymiary ogniw CR2032 sugerują, że ogniwa te były wypełnione częściowo materiałem elektrodowym. Jaka była przesłanka utrzymania stałej wartości powierzchni elektrod? Czy proporcje te zachowano dla anody i katody?
3. Zgodnie z informacjami przedstawionymi przez Doktoranta zastosowano jedną wartość szybkości zmian potencjału wynoszącą 200 mV/s. W tej części pracy brakuje uzasadnienia ograniczenia się jednej stałej wartości szybkości zmian potencjału.
4. W zakresie pomiarów galwanostatycznych Doktorant używa sformułowania „cyklowanie”. Chodzi tutaj o powtarzany cyklicznie proces ładowania i rozładowania pozwalający określić pojemność ogniw/półogniw oraz ocenić zmiany tego parametru w trakcie pracy danego układu. Użyte słowo „cyklowanie” pasuje bardziej do pomiarów wolamperometrycznych.

W części eksperymentalnej mgr inż. Marek Broszkiewicz przedstawił wyniki prac w zakresie: wyznaczenia przewodności roztworów elektrolitów z dodatkiem LiTDI, wyznaczenia liczb przenoszenia kationów litu dla przygotowanych roztworów, zbadał właściwości termiczne w zakresie wyznaczenia temperatury zeszklenia oraz topnienia. Sposób przedstawienia wyników danych eksperymentalnych na rys. 6-14 (duża liczba danych w jednym obszarze wykresu, stosowanie lub nie wartości uwzględniających rozrzut wyników) ogranicza możliwość dokładnej analizy wyników. Użyte przez Doktoranta sformułowanie „zdaje się” nie powinno

znaleźć się w pracy (str. 93), wymaga doprecyzowania oraz dokładnego określenia obserwowanych zmian w trakcie obrony.

W zakresie badań woltamperometrycznych przedstawione na rys. 18-21 należy skorelować z tekstem opisującym i analizującym odpowiednie zależności. Przykładowo „Na rys. 18 przedstawiono wyniki woltamperometrii cyklicznej z LCO ...” podczas gdy podpis pod i na rys. 18 wskazuje na elektrodę LMO. W tym miejscu prosiłbym o wskazanie czy zmiana szybkości zmian polaryzacji na inne wartości pozwoliłaby na uzyskanie dodatkowych informacji o układzie badanym.

W kolejnej części pracy Doktorant zaprezentował wyniki badań w zakresie: wyznaczenia pojemności układów w zależności od warunków prowadzenia procesu ładowania i rozładowania; retencji pojemności po przeprowadzeniu testów dla rozładowania dużymi wartościami prądu (1C, 5C); wyznaczenia oporów warstwy pasywnej, elektrolitu, przeniesienia ładunku. Pomiaru elektrochemiczne uzupełnione zostały wykonaniem zdjęć materiałów elektrodowych oraz analizą składu powierzchniowego (technika EDX) analizowanych materiałów. Z uwagi na brak szczegółowych informacji, proszę o przedstawienie metodologii wykonywania pomiarów mikroskopowych SEM oraz analiz EDX (przygotowania, transferu, badania próbek, wpływu morfologii powierzchni na wyniki analiz EDX), w szczególności w kontekście użytego sformułowania „Elektrolity oparte na LiTDI tworzą grubszą warstwę SEI, która charakteryzuje się większym oporem. Widać to w badaniach oporu, jak i na zdjęciach SEM elektrod poddanych cyklowaniu”. Wyciągnięcie takiego wniosku z analizy zdjęć SEM wymaga stosownego komentarza.

Analizując uzyskane wyniki w ostatniej części pracy Doktorant przeprowadza dyskusję oraz podsumowuje uzyskane rezultaty. Niewątpliwym osiągnięciem wnoszącym wkład do dyscypliny naukowej jest scharakteryzowanie wielu układów rozpuszczalników z dodatkiem LiTDI. Do najważniejszych osiągnięć zaliczyć można:

1. Potwierdzenie, że elektrolity bazujące na LiTDI są kompatybilne ze stosowanymi powszechnie materiałami elektrodowymi.
2. Zastosowanie dodatków FEC oraz VC pozwala obniżyć nadpotencjał poprzez ograniczenie warstwy pasywnej.
3. Warstwa pasywna powstająca z elektrolitów zawierających LiTDI ma wyższy opór niż warstwa powstająca w układzie z LiPF<sub>6</sub>.
4. Stabilność elektrochemiczna elektrolitów bazujących na PC jest porównywalna z elektrolitami bazującymi na układzie EC:2DMC.
5. Zastosowanie LiTDI w ogniwach nie wpływa na obniżenie pojemności analizowanych układów.

Wyniki uzyskane w pracy stanowią mogą podstawę do przygotowania kolejnych publikacji naukowych prezentujących poszerzony stan wiedzy w obszarze ogniw litowo-jonowych zawierających sól LiTDI.

## Podsumowanie

Pomimo nielicznych aspektów stylistycznych zakres merytoryczny oraz wykonanie i przetestowanie modeli ogniw litowo-jonowych przez mgr inż. Marka Broszkiewicza nie budzą wątpliwości. Poziom naukowy przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej jest znaczny a wyniki stanowią istotny wkład w rozwój materiałów i metod eksperymentalnych związanych z rozwojem ogniw litowo-jonowych. Uważam, że Doktorant poprawnie przeprowadził eksperymenty i trafnie sformułował wnioski z przeprowadzonych badań, wykazał się samodzielnością naukową i techniczną.

W oparciu o przeprowadzoną analizę rozprawy doktorskiej stwierdzam, że przedłożona do recenzji praca doktorska mgr inż. Marka Broszkiewicza pt. „Badanie kompatybilności elektrolitów opartych na soli LiTDI z komponentami ogniw litowo-jonowych” spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (art. 187, Dz. U. 2023 r. poz. 742). Wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.



dr hab. Zbigniew Rogulski, prof. ucz.