

Dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
tel: (12) 6862419
marcin.molenda@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr. inż. Marka Broszkiewicza
pt. „Badanie kompatybilności elektrolitów opartych na soli LiTDI
z komponentami ogniwo litowo-jonowych”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marka Broszkiewicza pod w/w tytułem została przygotowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr. hab. inż. Leszka Niedzickiego, prof. PW.

Recenzowana dysertacja dotyczy badań kompatybilności elektrolitów ciekłych bazujących na 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolanie litu (LiTDI) z wybranymi, komercyjnie stosowanymi w ogniwoch litowo-jonowych (Li-ion, LIB), materiałami anodowymi i katodowymi. Podjęta w rozprawie tematyka jest bezdyskusyjnie bardzo aktualna i doskonale wpisuje się w światowe trendy badawcze oraz w trwający wyścig technologiczny w obszarze rozwiązań dla elektrochemicznego magazynowania energii. Jak pokazują ostatnie raporty agencji analitycznych (m.in. Benchmark Mineral Intelligence, Roland Berger), dotyczące prognozy rozwoju rynku magazynów energii litowo-jonowych i sodowo-jonowych (Na-ion, SIB), zapotrzebowanie w roku 2030 przekroczy poziom 5 TWh/rok.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



Jednakże wartość tą należy traktować jako wielkość minimalną, bo jak dotąd wszystkie historyczne prognozy dla tego rynku były bardzo niedoszacowane.

Obecna produkcja ogniw Li-ion na koniec roku 2023 przekroczyła już poziom 1 TWh/rok, zatem prognozowany wzrost rynku w czasie 7 lat będzie co najmniej 5-cio krotny. Bardzo dynamiczny wzrost rynku akumulatorów litowo-jonowych oraz sodowo-jonowych niewątpliwie związany jest z upowszechnianiem się pojazdów elektrycznych (EV) oraz zachodzącą, konieczną, globalną transformacją energetyczną w kierunku zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE). Systemy magazynowania energii oparte na akumulatorach Li-ion i/lub Na-ion będą pełnić kluczową rolę w sieciach elektroenergetycznych wykorzystujących niestabilne OZE, zapewniając wymagane buforowanie energii i bilansowanie mocy. Kluczowe funkcje magazynu energii (akumulatora), wpływające na bezpieczeństwo energetyczne systemu elektroenergetycznego, zależą nie tylko od właściwości fizykochemicznych komponentów zastosowanych w ogniwach ale także od ich wzajemnej interakcji w warunkach pracy. O ile parametry funkcjonalne takie jak energia i moc ogniwa zależą przede wszystkim od właściwości zastosowanych materiałów elektrodowych (katodowych i anodowych) to żywotność (trwałość), sprawność i bezpieczeństwo ogniwa LIB/SIB są determinowane przez reaktywność układów elektrolit-materiał anodowy i elektrolit-materiał katodowy oraz przez interakcję z produktami powyższych reakcji. W zestawionym pełnym ogniwie komponentem transportującym ładunek i masę jest elektrolit, którego kompozycja (rozpuszczalnik(i), sól przewodząca, dodatki) determinuje efektywność procesów elektrochemicznych oraz reaktywność względem materiałów elektrodowych. Mechanizmy reakcji pomiędzy składnikami ciekłego elektrolitu a materiałami aktywnymi są złożone i specyficzne dla danego układu elektroda/elektrolit, dodatkowo możliwe jest wystąpienie kontrakcji z produktami reakcji przeciwelektrody. Zatem dobór kompozycji elektrolitu i jego kompatybilność z materiałami elektrodowymi jest kluczowa dla wydajności i bezpieczeństwa pracy

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

ogniów. Taki był właśnie cel przedmiotowej dysertacji podlegającej ocenie.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim, w formie klasycznej monografii liczącej 203 strony i zawierającej łącznie 122 rysunki oraz 21 tabel. Praca została podzielona na cztery logiczne części: literaturową (70 stron), doświadczalną (55 stron), bibliografię (429 pozycji) i aneks (28 stron). Na uwagę zasługuje przeprowadzony bardzo obszerny przegląd literatury. Ponadto, znakomita większość rysunków zawartych w dysertacji to zestawienia zbiorcze, zatem zebrany do ewaluacji i wykorzystany materiał doświadczalny jest ponadprzeciętnie bardzo obszerny, co stanowi istotną wartość tej pracy.

Praca rozpoczyna się krótkim wstępem/streszczeniem zawierającym wskazanie motywacji i celu pracy. W części literaturowej w rozdziale 1.2 w bardzo zwięzły, lecz wystarczający, sposób przedstawione zostały budowa i podstawy działania ogniów litowo-jonowych. W tym rozdziale, w ostatnim akapicie na str. 15, Autor stwierdza, że „W czasie działania, ogniwa mają dostarczać stały prąd.” Co do zasady, ogniwo litowo-jonowe jest źródłem o charakterze mocowym, w którym podczas pracy (działania) obniża się stopień naładowania (SOC) i obniża się potencjał ogniwa, więc dla zapewnienia wymaganej przez odbiornik mocy natężenie prądu będzie wzrastać. Powyższe jest wprost powodem uzyskiwanych rozbieżności parametrów ogniwa w testach w warunkach stałoprądowych z parametrami użytkowymi uzyskiwanymi w warunkach rzeczywistych. Rozdział (1.3) to obszerne kompendium dotyczące elektrolitów do ogniów Li-ion, omówione zostały ich poszczególne typy oraz wynikające z nich specyficzne właściwości. Szczególną uwagę w tej części pracy, co jest zrozumiałe, Doktorant poświęcił komponentom elektrolitów ciekłych tj., rozpuszczalnikiem, solom i dodatkom oraz ich kompozycjom. Sekcja ta jest podparta bardzo solidnym przeglądem literatury i przedstawia aktualny *State-of-the-Art* elektrolitów ciekłych do LIB. W dalszej części pracy (Rozdział 1.4) omówione zostały właściwości elektrod w ogniwach Li-ion z uwzględnieniem komercyjnie

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



stosowanych materiałów anodowych i katodowych. Sekcja ta ma charakter przeglądowny, który w mojej opinii jest wystarczający i odpowiednio adresuje kluczowe aspekty oraz specyfikę stosowanych materiałów elektrodowych. Ostatni fragment (Rozdział 1.5) części literaturowej poświęcony jest kompatybilności materiałów anodowych i katodowych względem składników elektrolitów i tworzeniem się międzyfazowej warstwy pośredniej, SEI na anodzie i CEI na katodzie. Autor omawia mechanizmy i przyczyny tworzenia się warstwy SEI oraz konsekwencje tego procesu dla najczęściej stosowanych rozpuszczalników i soli. Ponieważ praca dotyczy optymalizacji kompozycji elektrolitu opartego na soli LiTDI oraz jego kompatybilności z wybranymi materiałami elektrodowymi, należało oczekiwać bardziej szczegółowego omówienia mechanizmu procesu tworzenia się pośredniej warstwy międzyfazowej w obecności LiTDI dla typowych materiałów (grafit, LCO, NMC, LFP).

Część doświadczalną pracy otwiera rozdział (2.1) zatytułowany „Metody pomiarowe”, którego podrozdziały 2.1.1 i 2.1.2 dotyczą wykonywanych badań i przygotowania roztworów elektrolitu. Te dwa podrozdziały nie dotyczą *stricte* metod pomiarowych i powinny być ujęte w odrębnym rozdziale np. metodyka badań. W podrozdziałach tych Autor opisuje zastosowaną metodykę badań i sekwencje przygotowywania kompozycji elektrolitów. Parametry i producenci wykorzystywanych w badaniach elektrod oraz kompozycje elektrolitów zostały zestawione w odpowiednich tabelach. Kluczowy komponent wykorzystywany w pracy, tj. sól LiTDI został zsyntezowany w laboratorium wg. przepisu opracowanego w grupie prof. dr hab. Władysława Wieczorka, zaś jako elektrolit referencyjny stosowany był komercyjny LiPF_6 (Sigma-Aldrich). Po optymalizacji kompozycji elektrolitów (EC:2DMC oraz PC:DMC) oraz stężenia soli LiTDI i LiPF_6 , do dalszych badań wybrano trzy układy, które testowano w postaci natywnej oraz z dodatkami stabilizującymi SEI (10% FEC i 2% VC) – łącznie sześć kompozycji elektrolitowych. W kolejnych podrozdziałach 2.1.3 – 2.1.9 opisane zostały zastosowane w badaniach techniki pomiarowe, warunki eksperymentów oraz wykorzystywana aparatura.



Wyniki badań zostały zebrane w rozdziale 2.2 podzielonym na podrozdziały poświęcone poszczególnym właściwościom. Przeprowadzone badania przewodności oraz liczb przenoszenia kationów litu wykazały najlepsze parametry dla układu o stężeniu LiTDI $1,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{PC}}^{-1}$ w mieszaninie PC-55DMC. Stwierdzono, że dla kompozycji elektrolitów LiTDI opartych na mieszanie PC/DMC lub PC/EMC, gdzie dominującym składnikiem jest węgiel propylenowy, występuje stan szklisty (amorficzny). Z kolei, dla większych zawartości DMC lub EMC (powyżej 55% lub 77%) w mieszaninie z PC obserwuje się częściową krystalizację (semi-krystaliczność) układu. Przeprowadzone badania voltamperometrii cyklicznej dla sześciu wybranych kompozycji elektrolitowych w kombinacji z siedmioma elektrodami (grafit, Si/C, LTO, LCO, LMO, NMC523, LFP) wykazały, że elektrolity bazujące na PC wymagają stabilizacji warstwy pośredniej SEI dodatkami FEC i VC, w szczególności w zestawieniu z anodą grafitową lub kompozytową Si/C. Badane elektrody były w większości kompatybilne z elektrolitami z komponentem LiTDI, przy czym obserwowano wyższe nadpotencjały w porównaniu do elektrolitu opartego na LiPF_6 , może to być ograniczeniem w zastosowaniach o wymaganej wysokiej gęstości mocy. Przeprowadzone testy galwanostatyczne ładowania/rozładowania pełnych ogniw zestawionych z katody NMC oraz anody grafitowej lub kompozytowej Si/C wykazały relatywnie dobrą kompatybilność z elektrolitami opartymi na LiTDI. Nasuwa się pytanie, jaka była liczba zestawionych i testowanych ogniw dla tego samego układu? Dodatkowo, ograniczona do 50 liczba cykli pracy dla badanych ogniw nie pozwala na szerszą ewaluację uzyskanych wyników. Najlepsze rezultaty uzyskano dla ogniwa $\text{C}_{\text{gr}}||\text{LiTDi}||\text{NMC}$ bazującego na mieszanie EC:2DMC, co jest istotnym rezultatem mając na uwadze fakt, że materiały klasy NMC stanowią obecnie 60% rynku ogniw Li-ion i w większości zestawiane są z anodą grafitową.

Na uwagę zasługuje bardzo staranna redakcja niniejszej dysertacji, ale rolą Recenzenta jest także wskazanie błędów, jak np. niepoprawnie uzgodnione równanie (4) reakcji na stronie 10 – po



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

stronie produktów powinno być „Li₂S”, czy też niezręczne użycie sformułowania „kształtu rozpuszczalnika” na stronie 20 – jak sądzę chodzi o kształt cząsteczki rozpuszczalnika. Oczywistym jest, że powyższe uwagi w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę przedmiotowej pracy.

Podsumowując, uważam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Marka Broszkiewicza stanowi w pełni oryginalne osiągnięcie, przedstawia bardzo wysoki poziom merytoryczny i wnosi istotne elementy nowości naukowej, tym samym całkowicie spełnia warunki i wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023 poz. 742). Na tej podstawie przedkładam wniosek do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wydział Chemii

dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ

Kraków, 13-03-2024 r.

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl