



Prof. dr hab. Elżbieta Frackowiak
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
tel.: +48 (61) 665 36 32
e-mail: elzbieta.frackowiak@put.poznan.pl

Poznań, 20.12.2023

Opinia

Rozprawa doktorska mgr. inż. Karola Michała Pożyczki wykonana pod kierunkiem dr. hab. inż. Michała Marzantowicza, prof. Politechniki Warszawskiej dotyczy aktualnego tematu elektrolitu dla ogniw litowo-jonowych. Odwracalne ogniwa na bazie litu to niezwykle atrakcyjne źródła energii o szerokim zastosowaniu, np. telefony komórkowe, komputery, samochody elektryczne, drony itp. Natomiast elektrolit to ważny komponent baterii litowo-jonowej, który determinuje wiele parametrów elektrycznych, odpowiada za transport jonów i tworzenie SEI, jego stabilność elektrochemiczna powinna zapewniać bezpieczną i długotrwałą pracę cykliczną urządzenia. Polimerowy elektrolit pozwala na konstrukcję ogniwa o dowolnym kształcie.

Rozprawa mgr. Pożyczki przedstawiona jest w postaci monografii (142 strony). Dysertacja składa się z następujących części: 1) wstęp, 2) przegląd literaturowy, w którym omówiono działanie ogniwa litowo-jonowego, rodzaje elektrolitów i ich charakterystyczne cechy, 3) metody eksperymentalne, 4) obszerny rozdział dotyczący metod analizy danych, 5) wyniki i ich dyskusja, 6) podsumowanie i wnioski (40 stron), 7) bibliografia (162 odnośniki literaturowe).

W przeglądzie literaturowym Autor zwrócił szczególną uwagę na mechanizm transportu jonów w elektrolitach polimerowych w zależności od ich stężenia, omówił podstawowe wielkości charakteryzujące elektrolit, takie jak przewodność jonowa, współczynniki dyfuzji, liczby przenoszenia, współczynnik aktywności elektrochemicznej. W części eksperymentalnej do charakteryzacji elektrolitu polimerowego Doktorant wykorzystał typowe ogniwo elektrochemiczne składające się z dwóch elektrod blokujących z metalicznego litu i umieszczonej pośrodku warstwy elektrolitu w postaci folii lub membrany Celgard®2500 nasączonej ciekłym elektrolitem. Główną metodą elektrochemiczną stosowaną przez Autora była spektroskopia impedancyjna.

Ciekawym rozwiązaniem Autora było opracowanie nowej metody przygotowania jednorodnej elektrody litowej o dobrej powtarzalności oraz bez śladów pasywacji. Folia teflonowa użyta

podczas prasowania litowej elektrody służyła skutecznie do oddzielenia powierzchniowej warstwy pasywnej od metalicznego Li materiału. Tak przygotowana litowa elektroda poprawiła jakość i powtarzalność uzyskanych wyników.

Badania Autora zawarte w rozprawie koncentrowały się głównie na dwóch rodzajach elektrolitu polimerowego. Pierwszym jest sól litowa bis(trifluorometanosulfonylo) imidu czyli związek LiTFSI rozpuszczony w poli(tlenku etylenu) czyli PEO. Badania przeprowadzono dla szerokiego zakresu stężeń LiTFSI. Za stężenie soli w PEO przyjęto stosunek liczby atomów tlenu w PEO do liczby jonów Li^+ w LiTFSI.

Drugim typem badanego elektrolitu jest sól butylotrialkoksyboranowa litu czyli LiATAB z udziałem, jak również bez poli(tlenku etylenu). Ze względu na krótkie łańcuchy oksyetylenowe, LiATAB można traktować jako rodzaj polielektrolitu.

Autor sporo uwagi poświęca roli PEO w procesie przewodzenia. PEO ma budowę półkryształiczną czyli posiada fazę amorficzną i krystaliczną. Transport jonów zachodzi zdecydowanie łatwiej w fazie amorficznej. Udział fazy krystalicznej ma niestety negatywny wpływ na przewodnictwo jonowe elektrolitu polimerowego na bazie PEO. Temperatura rzędu 70°C pozwala na stopienie fazy krystalicznej a tym samym poprawia przewodnictwo układu.

Badania elektrolitów polimerowych Doktorant przeprowadził w różnych temperaturach od 60°C do 110°C . Tak szeroki przedział temperaturowy pozwolił na wyznaczenie istotnych parametrów układu, tj. współczynników dyfuzji, kationowej/anionowej liczby przenoszenia, szybkości relaksacji, przewodności jonowej, energii aktywacji (jonowej, dyfuzyjnej i kationowej).

Kandydat zaproponował schemat struktury granicy faz elektrody litowej z elektrolitem polimerowym, gdzie wyróżnił 4 obszary (Li, warstwa zwarta, dyfuzyjna, elektrolit).

Autor zwrócił uwagę na stosunkowo duży rozrzut między danymi literaturowymi dotyczącymi kationowej liczby przenoszenia T_+ (Rys. 4), jak również wartości współczynnika dyfuzji soli D_s (Rys. 5) dla popularnego polimerowego układu PEO/LiTFSI. W celu weryfikacji poprawności uzyskanych wyników Autor zaprojektował symetryczną procedurę pomiarową polegającą na kontroli symetrii odpowiedzi prądowej. W tym celu wykorzystano polaryzację o tej samej wartości lecz przeciwnym znaku przy zastosowaniu chronoamperometrii, chronopotencjometrii i spektroskopii impedancyjnej. W ten unikatowy sposób Doktorant mógł

otrzymać poprawny wynik w optymalnie skróconym czasie. Odnośniki literaturowe wskazują, że Autor jest pomysłodawcą tej procedury, która została użyta do pomiarów T_+ i D_s . Pomimo, że była ona już wykorzystana w pracy magisterskiej obecna procedura jest bardziej precyzyjna gdyż uwzględnia więcej parametrów (13 *versus* 5).

Z uznaniem odnoszę się do wnikliwej analizy danych literaturowych dotyczących elektrolitu polimerowego wykonanej przez Kandydata. Przeprowadził on krytyczną analizę danych pomiarowych, udowodnił jak ważne jest dokładne dopasowanie obwodu zastępczego z uwzględnieniem drugiego elementu dyfuzji anomalnej Warburga. Autor postuluje, że obecność pustych przestrzeni we fazie przejściowej elektrolitu polimerowego (PEI) przyczynia się do anomalii czyli dodatkowej rezystancji dyfuzyjnej. Doskonałym przykładem idealnego dopasowania obwodu zastępczego zrealizowanego przez Doktoranta może być Rys. 16 i 17, szkoda tylko, że na osiach Z' i Z'' brakuje jednostek.

W swojej dysertacji Doktorant wykorzystał kilka sposobów wyznaczania kationowych liczb przenoszenia, tj. metodę stosunku prądu ustabilizowanego do początkowego (ISS), metodę Sørensen-Jacobsena z numeryczną transformatą Laplace'a (SJ NLT), metodę Watanabe (W) oraz metodę Bruce'a i Vincenta (BV), jak również wykazał przyczyny rozbieżności wartości T_+ w zależności od stosowanej metody. Wg Autora metoda pomiaru SJ NLT jest najbardziej precyzyjna.

Autor przeprowadził szczegółowe badania zjawisk transportu na elektrolitach o 10 różnych składach, w których kationem był zawsze jon Li^+ , natomiast aniony to $TFSI^-$ oraz anion $ATAB^-$ różniący się liczbą monomerów oksyetylenowych ($n= 1, 3, 7$). Sole $LiATAB$ zostały spreparowane i scharakteryzowane przez inny zespół PW. Spośród wszystkich badanych elektrolitów najlepszą przewodność jonową i kationową wykazywał elektrolit o składzie $LiTFSI/PEO$ przy stosunku molowym $EO:Li$ równym 16:1, natomiast dla polielektrolitu $LiATAB/PEO$ korzystnymi właściwościami cechował się układ o długich ramionach oligomerowych i stosunku molowym $EO:Li=27,5:1$.

Należy przyznać, że mgr Pożyczka jest doskonale zaznajomiony z tematyką elektrolitów polimerowych, jest specjalistą w badaniu zjawisk transportu jonów w takim medium, w trakcie realizacji pracy doktorskiej zaproponował liczne autorskie podejścia i modyfikacje analizy danych eksperymentalnych pozwalające na precyzyjne określenie fizykochemicznych i

elektrochemicznych właściwości elektrolitu. Wyniki D_s uzyskane na podstawie nowych metod Autora są znacznie wyższe aniżeli te uzyskane sposobami powszechnie stosowanymi. Podczas badania mechanizmu transportu w elektrolitach polimerowych Kandydat dużo uwagi poświęcił procesowi relaksacji napięcia, obszarowi tzw. subdyfuzji (dyfuzji spowolnionej) determinowanej lepko-sprężystym zachowaniem łańcuchów polimerowych. Autor dokonał również określenia udziału migracji i dyfuzji w transporcie nośników poprzez porównanie zgodności przewodności jonowej z przewodnością dyfuzyjną i kationową. Na dużą uwagę zasługuje praktyczna ocena właściwości elektrolitu polimerowego do szybkiego ładowania i wyładowania ogniwa o czym decyduje gęstość prądu ograniczonego dyfuzją. Warto podkreślić, że Autor sam napisał programy komputerowe wykorzystywane następnie w swoich badaniach.

Doktorant posiada dobry dorobek naukowy, jest autorem 4 publikacji, wszystkie ukazały się w renomowanym czasopiśmie *Electrochimica Acta*. W jednej publikacji (z roku 2022) autorem jest tylko Doktorant. Publikacja z roku 2014 dotyczy pracy magisterskiej o tematyce zbieżnej z pracą doktorską, stąd nie może być brana pod uwagę przy ocenie.

Rozprawa doktorska jest przygotowana logicznie aczkolwiek jej mankamentem są liczne błędy edytorskie, np. „w drugi rodzaju”, „boranowe soli litu”, „wysoką wartości”, „reżim linowej odpowiedzi”, „z minimalnymi stratami omownymi”, „za zwyczaj”, „wielkości prezentowych”, „negatywny wpływ na ocenę”, „skorceniu czasu pomiaru”, „krótsze łańcuch”, niewielka cześć, „w znaczący stopniu”, „miedzy którymi”, „ja ulepszyli”, „tak by tak by suma”, „do postaci linowej”, „został zilustrowanych”, „z takiej foli”, „półtransparentnych foli”, „następuję zanik wzrostu” i wiele innych. Niektóre z symboli użytych w dysertacji mają różne znaczenia.

Zamiast „stan dziewiczy próbki” (użyty wielokrotnie) proponowałabym „stan pierwotny próbki”. Uważam, że Autor niefortunnie określa anodę komercyjnego ogniwa litowo-jonowego jako materiał porowaty (str. 13). Powierzchnia rzeczywista grafitu wynosi tylko kilka m^2/g , stąd nie można nazwać go porowatym.

W konkluzji uważam, że rozprawa doktorska mgr. inż. Karola Pożyczki spełnia wymagane warunki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Signed by /
Podpisano przez:

Elżbieta Frąckowiak

Date / Data: 2023-
12-20 11:21