

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr. inż. Karola Michała Pożyczki

Badanie zjawisk transportu jonów w elektrolitach polimerowych
oraz polielektrolitach bazujących na poli(tlenku etylenu)

Praca doktorska mgr. inż. Karola Michała Pożyczki pod tytułem „Badanie zjawisk transportu jonów w elektrolitach polimerowych oraz polielektrolitach bazujących na poli(tlenku etylenu)” przedstawia opisy: zjawisk transportu jonów litu w polimerowych, a także sposoby wyznaczania wielkości charakterystycznych, określających ten transport, z nowatorskim podejściem do analizy danych opisujących zjawisko dyfuzji na ograniczonej długości, porównanie czterech metod wyznaczania kationowej liczby przenoszenia oraz optymalizację autorskiej procedury pomiarowej SPP (Symmetric Polarization Procedure), na którą składają się pomiary spektroskopii impedancyjnej, chronoamperometryczne i chronopotencjometryczne. Praca została zrealizowana w Politechnice Warszawskiej w dziedzinie nauk NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE, w dyscyplinie – NAUKI FIZYCZNE pod opieką promotora Pana dr. hab. inż. Michała Marzantowicza, prof. uczelni.

Akumulatory i baterie są obecnie nieodzowną częścią praktycznie każdej gałęzi gospodarki, ale również działalności socjalnej, mieszkalnej i kulturalnej człowieka. Wymogi bezpieczeństwa i efektywności ekonomicznej prowadzą do poszukiwania takich rozwiązań w dziedzinie materiałów do budowy baterii, jak stałe elektrolity, z materiałów tanich i łatwych do pozyskania i przede wszystkim bezpiecznych. Wiele znanych materiałów znajduje nowe zastosowanie, jak również dzięki inżynierii materiałowej można preparować nowe - optymalne składowe baterii, w tym elektrolity.

We wstępie autor użył sformułowania: „Efektywne magazynowanie energii jest głównym komponentem strategii mającej się przyczynić do zmniejszenia, a w przyszłości eliminacji gazów cieplarnianych w tych sektorach (transport i produkcja energii)”. Autor nie podał danych bibliograficznych i nazwy tej strategii, sugeruję rozwinięcie i uszczegółowienie tego zagadnienia.

Niefortunne wydają się być sformułowanie: „Baterie tego typu **wykazują się** możliwością wielokrotnego ładowania i rozładowania...”. Lepszym określeniem byłoby **charakteryzują się**.

Autor pracy postawił sobie trudne zadania – znalezienia optymalnych elektrolitów polimerowych dopasowanych do elektrod litowych oraz dobrego ich scharakteryzowania wybranymi metodami.

W części literaturowej zawarł przegląd literaturowy dotyczący aktualnej wiedzy na temat budowy i działania ogniw, ze szczególnym uwzględnieniem wymagań i rodzajów elektrolitów. Elektrolitom polimerowym poświęcił osobny podrozdział, jak również mechanizmom transportu w tych materiałach. O nowatorskim podejściu do tematu według autora świadczy mała ilość publikacji naukowych, które zaprezentowano w części literaturowej pracy [36-70] czyli 34 publikacje, które nie są wydane w ostatnim pięcioleciu. Autor sugeruję brak badań światowych w zakresie badanym w pracy, dlatego tutaj znalazł możliwość opracowania lepszych charakterystyk transportu. W rozprawie autor często odnosi się do wyników prac badawczych zamieszczonych w swojej pracy magisterskiej, do której nie ma powszechnego dostępu, dlatego wskazane byłoby zaprezentowanie poprzednich wersji procedury dla lepszego zobrazowania optymalizacji tej procedury.

Aby zrozumieć procesy transportowe w materiałach używanych do syntez baterii, należy poznać dynamikę transportu jonów ruchliwych, ze szczególnym uwzględnieniem zmian temperatur i towarzyszącym im procesów zachodzących w strukturach materiałów stałych, zmienności składów chemicznych. Poznanie tych zagadnień umożliwi lepsze określenie przewodności obecnie stosowanych przewodników jonowych.

Autor do udowodnienia postawionych w pracy hipotez wyjaśniających:

- fizyczną przyczynę zachowania subdyfuzyjnego w badanych materiałach jako wpływ relaksacji lepko-sprężystej matrycy polimerowej na spowolnienie dyfuzyjnej dyssypacji gradientu stężeń soli,



- znaczenie rozbieżności w wartościach dyfuzji soli pomiędzy układami bazującymi na obu seriach badanych materiałów oraz

- zależność przewodności jonowej od koncentracji soli wraz z uzasadnieniem położenia maksimum przewodności jonowej przypadającego na stosunek atomów tlenu w rozpuszczalniku i soli około 12:1 dla układu LiTFSI i PEO o łańcuchach dłuższych niż próg splatania

zastosował metody eksperymentalne opisane w rozdziale trzecim: optymalizacja celki pomiarowej z metodą przygotowania elektrody litowej, pomiary liczb przenoszenia i pomiary spektroskopii impedancyjnej oraz – opisane w rozdziale czwartym – metody analizy danych z dopasowaniem obwodu zastępczego próbki, numeryczne transformaty Laplace'a pomiaru w dziedzinie czasu opisujące widma impedancji niskich częstotliwości, struktury i model elektryczny elektrolitu polimerowego, a także złącza elektroda-elektrolit, przeanalizował liczby przenoszenia i współczynniki dyfuzji badanych materiałów, przewodność jonową, dyfuzyjną i kationową oraz wyznaczył gęstość prądu ograniczoną dyfuzją.

W wyniku prac badawczych wypreparował elektrody litowe, które w zastosowaniu z elektrolitem polimerowym pracowały powtarzalnie, zaproponował schemat struktury kontaktu elektrody litowej z elektrolitem polimerowym. Skonstruował nowatorski model obwodu zastępczego, co pozwoliło wyznaczyć wkład oporu dyfuzyjnego pochodzącego od fazy przejściowej elektrolitu polimerowego.

Znaczącą część pracy stanowiły autorskie rozwiązania numeryczne. Doktorant z powodzeniem zmodyfikował metodę Sørensen-Jacobsena, w której do konwersji pomiaru chronoamperometrycznego do widma impedancji niskich częstotliwości jest wykorzystywana numeryczna transformata Laplace'a. Na podstawie odpowiedniej klasyfikacji oporu dyfuzyjnego fazy przejściowej polimeru jako wkładu do oporu interfejsu obliczył właściwe wartości oporu dyfuzyjnego elektrolitu, poprawiając dokładność szacowania kationowej liczby przenoszenia. Doprecyzował również wzór na kationową liczbę przenoszenia metodą Watanabe, wykorzystywany do obliczania wartości oporu właściwego elektrolitów i oporu interfejsu zmierzonych po polaryzacji napięciowej.

Doktorant zaproponował własną metodę analizy danych pomiarowych, pozwalającą na doprecyzowanie sposobu wyznaczania współczynnika dyfuzji soli oraz rzędu relaksacji jako

05

miary umiejscowienia w domenie dyfuzji anomalnej. Autor zaproponował ilościową miarę dyfuzji anomalnej poprzez rząd relaksacji w eksperymencie dyfuzji ograniczonej.

Autor stwierdził, że po raz pierwszy scharakteryzowano zachowania subdyfuzyjne w elektrolitach. Czy na podstawie badań na tak małej ilości próbek można tą metodę charakterystyki użyć do innych materiałów i jakich? Jakie są ograniczenia tej metody?

Doktorant do swoich badań użył materiałów o dużym potencjale aplikacyjnym - elektrolitów polimerowych. Jeden z materiałów to komercyjna sól $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ - litowy bis(trifluorometanosulfonyl)imid **LiTFSI** oraz stały rozpuszczalnik poli(tlenek etylenu) **PEO**. Autor dobrał cztery różne składy próbek ze stosunkiem ilości atomów tlenu w PEO do ilości atomów tlenu w LiTFSI równym odpowiednio: 16:1; 10:1, 5:1, 3:1. Oba materiały są powszechnie znane i scharakteryzowane, dlatego mogły posłużyć jako odnośnik do wartości uzyskanych w badaniach literaturowych i eksperymentalnych. Optymalizacja metod analiz, a raczej nowe podejście do dotychczasowych wybranych metod analitycznych - dzięki takiemu wyborowi - w znacznym stopniu ułatwiło zadanie doktoranta. Kolejną grupą materiałów były już materiały stosunkowo mniej przebadane, z rodziny soli butylotrialkoksyboranowej litu **LiATAB**.

Autor wykazał, że zmieszanie soli LiATAB z PEO z utworzeniem matrycy polimerowej powoduje spowolnienie ruchu nośników jonowych, jednocześnie doprowadzając do wzrostu współczynnika dyfuzji w porównaniu do samych soli.

Szkoda, że Autor nie przedstawił wyników podstawowych właściwości tych soli w pracy (jedynie podał bibliografię), to znacznie ułatwiłoby porównanie tych materiałów.

W części eksperymentalnej Autor dobrał cztery różne składy próbek ze stosunkiem atomów tlenu w PEO i LiTFSI wynoszącym 16:1; 10:1, 5:1, 3:1. Jaki był powód wybrania takich, a nie innych proporcji. Z danych pomiarowych można wywnioskować, że rzeczywiście najlepsze dopasowania są dla próbki, w której stosunek atomów tlenu w rozpuszczalniku PEO do atomów litu w soli **LiTFSI**, czyli **EO:Li** wynosi 16:1, ale czy na tej podstawie można twierdzić, że skoro dopasowania dla pozostałych materiałów nie są tak dobre, to czy występują szczególne warunki, jakie musi spełniać materiał, aby do jego opisu mógł być użyty odpowiedni model? To pytanie można powtórzyć dla drugiej serii materiałów, gdzie stosunek EO:Li w LiATAB dobrano jako 29:1; 23:1; 9,5:1 oraz 27,5:1.

Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji obu serii soli różnią się znacząco w zależności od metody ich wyznaczenia. Jaki jest powód takiego stanu rzeczy według autora i czy mógłby zaproponować kolejne rozwiązania umożliwiające implementację wyników uzyskanych starszymi metodami do metody autorskiej.

W jakich zakresach temperaturowych znajdują zastosowanie aplikacyjne badane materiały. Autor zauważył na przykład, że jeden z materiałów EO3TF krystalizuje w temperaturze 40°C, a w temperaturze 70°C ma cechy cieczy przechłodzonej, która nie wykrywa samoczynnie.

Czy badania przedstawione na rys. 18 były wykonane również dla pozostałych próbek, a jeśli tak, to dlaczego nie zostały zaprezentowane w pracy w postaci graficznej?

Autor używa różnych jednostek (K i °C). Proponuję jednolity zapis zgodnie z obowiązującym układem SI.

Rysunki w pracy napisanej w języku polskim są opisane po angielsku, ich rozmiar i jakość mogłyby być lepsze, szczególnie rys. 18.

Omawianie we wcześniejszych rozdziałach rysunków znajdujących się w dalszych częściach pracy utrudnia zrozumienie tych zagadnień, jednak nie wpływa na merytoryczną wartość pracy.

Bibliografia wymaga uporządkowania, gdyż wiele pozycji nie jest w odpowiedni sposób opisana.

Należy podkreślić, że autor jest pierwszym autorem w trzech publikacjach w renomowanym czasopiśmie *Electrochimica Acta*, z tego dwie z nich są wyłącznie jego autorstwa.

Podsumowując przedstawioną recenzję stwierdzam, że przedstawiona do zaopiniowania rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Karola Michała Pożyczki spełnia wymogi Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz.U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami) w dziedzinie nauk NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE, w dyscyplinie – NAUKI FIZYCZNE, w odniesieniu do wniosków o nadanie stopnia doktora i wobec powyższego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszego procedowania przewodu doktorskiego, w tym do publicznej obrony pracy.

