



Łukasiewicz
Instytut Metali
Nieżelaznych

Oddział w Poznaniu

dr hab. inż. Mariusz Walkowiak
Sieć Badawcza Łukasiewicz
- Instytut Metali Nieżelaznych
ul. Forteczna 12
61-362 Poznań

Poznań, 4.11. 2024



Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Anety Zofii Majcher pt. „Stałe i żelowe elektrolity zawierające receptory anionów i kationów”

Wstęp

Elektrolity stałe i żelowe z przewodnictwem jonowym opartym na kationach litu stanowią przedmiot intensywnych badań naukowych i prac rozwojowych niemal od zarania technologii baterii litowo-jonowych (Li-ion), to jest co najmniej od wczesnych lat 90-ych dwudziestego wieku. Potrzeba opracowania stałych membran elektrolitowych w miejsce konwencjonalnych elektrolitów ciekłych i separatorów wynika przede wszystkim z dążenia do optymalizacji gęstości energetycznej ogni, oraz zwiększenia ich bezpieczeństwa poprzez wyeliminowanie wycieków i oparów lotnych rozpuszczalników organicznych. Pomimo bezprecedensowych wysiłków, rozumianych jako nakład pracy badaczy, oraz przede wszystkim nakłady finansowe w formie grantów i kapitału inwestycyjnego, nie udało się do tej pory przedstawić w pełni udanego i dojrzałego technologicznie i rynkowo ogniwa Li-ion ze stałym elektrolitem polimerowym bądź ceramicznym, nie zawierającym żadnych niskocząsteczkowych rozpuszczalników. Nieco lepiej ma się sytuacja z elektrolitami quasi-stałymi, najczęściej żelowymi. Tu można doszukać się udanych implementacji, w branży najczęściej określanych jako ogniwa litowo-jonowe polimerowe (lub też nieściśle: litowo-polimerowe).

Pośród quasi-stałych elektrolitów polimerowych szczególnym sukcesem okazała się ich odmiana oparta na porowatych membranach polimerowych nasączonych ciekłym elektrolitem. Koncepcja ta zrodziła się w połowie lat 90-ych ubiegłego wieku w firmie Bellcore i korzystała z dobrych właściwości technologicznych kopolimeru PVdF/HFP, i jest aż do dziś rozwijana w kierunku polepszenia własności mechanicznych, termicznych i elektrochemicznych membran na drodze modyfikacji dodatkami chemicznymi i ceramicznymi.



Strona 1 z 6

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu
61-362 Poznań, ul. Forteczna 12, Tel: +48 61 27 97 800
E-mail: clai@clai.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: WBKPPLPP



Praca doktorska Pani mgr inż. Zofii Majcher kontynuuje ten nurt badań, obejmując przede wszystkim wspomniane układy oparte na PVdF/HFP, ale również poruszając zagadnienia elektrolitów w pełni stałych, opartych na klasycznych kompleksach soli litu z politlenkiem etylenu, po raz pierwszy badanych przez Michela Armanda w późnych latach 70-ych ubiegłego wieku. Podejmując te tematy, doktorantka wpisuje się w jeden z najważniejszych nurtów badań w dziedzinie baterii i elektrochemii stosowanej w ogóle.

Omówienie struktury pracy i uwagi do warstwy edytorskiej

Przedstawiona do recenzji praca ma klasyczną formę i układ, licząc łącznie 289 stron. Rozprawa zawiera wszystkie niezbędne elementy i ma prosty i sensowny układ. Tak więc po streszczeniu w dwóch językach, spisie treści i wykazie skrótów następuje wstęp, w którym autorka naświetla kontekst pracy i motywację do jej podjęcia, a następnie adekwatny pod względem objętości przegląd literaturowy. W przeglądzie tym znajdujemy problematyki ogniw elektrochemicznych i ogniw litowych w ogólności, ze zwięzłym omówieniem poszczególnych ich komponentów, takich jak rozpuszczalniki, sole litu, elektrody i elektrolity jako całość. Tym ostatnim ze zrozumiałych względów doktorantka poświęciła najwięcej uwagi, skupiając się w szczególności na polimerach stanowiących bazę badanych przez nią elektrolitów polimerowych. Osobny rozdział doktorantka poświęca receptorom jonowym, które stanowią podstawową innowację jej pracy badawczej. Na samym końcu części literaturowej znajdujemy kilka hipotez badawczych, których weryfikacji poświęcona jest praca doktorska. Stanowią one jednocześnie zwięzłe i klarownie sformułowany cel rozprawy, co należy docenić. W kolejnym dużym rozdziale umówione są stosowane przez doktorantkę techniki badawcze. Zwraca uwagę ponadstandardowa szczegółowość w opracowaniu podstaw fizycznych i matematycznych techniki spektroskopii impedancyjnej (EIS) i jej zastosowania do wyznaczania rozmaitych parametrów badanych układów. Nie mniej uwagi poświęca autorka technice różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Te trzy techniki stanowią łącznie zbiór narzędzi badawczych, jakie stosuje doktorantka dla zbadania swoich układów. Nie zdecydowała się ona włączyć w zakres swej pracy na przykład innych technik elektrochemicznych (takich jak technika potencjodynamiczna do oceny stabilności anodowej i kinetyki procesów elektrodowych, czy też technika galwanostatyczna do zbadania zachowania elektrolitów we współpracy z materiałami elektrodowymi w półogniwach), a zamiast tego wycisnąć maksimum informacji przede wszystkim z EIS, co jest jej

Strona 2 z 6



indywidualnym wyborem. Warto jednak, aby doktorantka odniosła się do tej kwestii w trakcie publicznej obrony.

Część doświadczalna zawiera dane z badań i ich omówienie. Zbiór tych danych jest bardzo obszerny, kandydatka maksymalnie wykorzystywała potencjał wynikający z przyjętego zakresu prac. Szczegółowe uwagi merytoryczne do przeprowadzonych badań i ich analizy zawarte są w osobnej sekcji niniejszej recenzji. Rozprawa kończy się bardzo dobrze napisanym podsumowaniem i wnioskami, pieczołowitym spisem wykresów, tabel i rysunków (rzadko już spotykane), oraz niezwykle obszernym spisem literatury, na granicy sensowności (trudno przeanalizować 351 pozycji literaturowych; w dużym stopniu jest to jednak wytłumaczalne stosunkowo długim czasem realizacji pracy przez doktorantkę). Relatywnie niewiele jest uwzględnionych najnowszych prac oryginalnych (po roku 2020). Ogólnie rzecz biorąc praca jest napisana starannie i nie zawiera rażących błędów formalnych.

Omówienie warstwy merytorycznej pracy

Główną uwagę w swojej pracy Pani mgr inż. Majcher poświęciła elektrolitom quasi-stałym opartym na porowatej membranie z kopolimeru PVdF/HFP. Elektrolity wykonano techniką dwuetapową (metoda Bellcore), używając dwu rodzajów tego kopolimeru. W drugim etapie doktorantka nasąca porowate membrany ciekłym medium przewodzącym, którym są w jej przypadku roztwory soli litów w jednym lub mieszaninie dwóch rozpuszczalników. Uzyskiwane membrany są stosunkowo bardzo cienkie (0,06 – 0,15 mm). Z pewnością powodowało to pewne trudności w dokładnym pomiarze grubości i możliwość relatywnie wysokiego błędu pomiaru mas, szczególnie po nasączeniu elektrolitem. Być może doktorantka odniesie się do tego zagadnienia w trakcie publicznej obrony, jak również do kwestii ewentualnego puchnięcia elektrod po nasączeniu. Co istotne, we wszystkich wariantach pojawia się węgiel propylenu. W tym miejscu nasuwa się drugie pytanie: co powodowało doktorantką przy wyborze takich a nie innych składów elektrolitów. Węgiel propylenu jak wiadomo raczej nie jest stosowany w praktycznych układach bateryjnych z uwagi na jego niekompatybilność z anodami grafitowymi, które doświadczają w jego obecności zjawiska eksfoliacji.

W części poświęconej wpływowi receptora anionowego (RA) doktorantka przeprowadziła badania temperaturowej zależności przewodnictw jonowych w zależności od zawartości tegoż receptora i dla dwóch formułacji rozpuszczalnika,

Strona 3 z 6



następnie pomiary liczb przenoszenia, badania stabilności granicy faz i stabilności oporu warstwy pasywnej, by zakończyć na obrazowaniu techniką SEM. Podsumowując tę część, można zauważyć iż otrzymany materiał badawczy nie był z pewnością łatwy w interpretacji z uwagi na sporo niejednoznaczności i trudności interpretacyjnych, spowodowanych na przykład niemonotonicznymi zmianami badanych parametrów w miarę dodatku receptora (przykładowo na Wykresie 2), lub też trudnymi do wytłumaczenia gwałtownymi zmianami takiego czy innego parametru (jak nieoczekiwany spadek przewodnictwa po osiągnięciu 50 mmol RA na Wykresie 1). Doktorantce jednak udaje się w tym gąszczu danych odnaleźć liczne prawidłowości. Dyskusja tego fragmentu badań jest niezwykle wyczerpująca i wyzyskuje maksimum z posiadanych danych pomiarowych. Istotnym wnioskiem z tej części badań jest to, iż wysoka zawartość receptora anionowego z jednej strony poprawia liczby przenoszenia kationu (co jest zjawiskiem korzystnym), z drugiej jednak strony powodując nieakceptowalny spadek ogólnego przewodnictwa dla układów z PC. Ciekawym jest również, że układ zachowuje się inaczej dla mieszaniny PC/DEC. Pomimo niejednoznacznych danych, udało się zidentyfikować skład medium ciekłego o najkorzystniejszym składzie (PC/DEC + 20 mmol RA). W dyskusji wyników daje o sobie znać dobre przygotowanie teoretyczne i literaturowe, gdzie autorka podejmuje się wyjaśnienia pewnych zjawisk na bazie analizy strukturalnej anionów i molekuł obecnych w układzie. Tu nasuwa się pytanie, czy Doktorantka uważałaby za sensowne przebadanie w przyszłości elektrolitów ciekłych opartych na takich mieszaninach rozpuszczalników jak EC/DEC czy EC/DMC, typowych dla praktycznych ogniów Li-ion, i czy da się coś powiedzieć o takich układach tylko na podstawie analizy ich struktur elektronowych.

Nurt badań poświęcony receptorowi kationów jest bardziej rozbudowany. Doktorantka analizuje trzy formułacje rozpuszczalników (nadal wszystkie zawierające PC), dwie sole litu, a także wpływ wypełniacza ceramicznego. Już badanie nasiąkliwości jest ciekawe poznawczo, ponieważ pokazuje, że dwie wersje kopolimeru, różnią się dość znacznie, jeśli chodzi o maksymalną zdolność absorpcji medium ciekłego. Natomiast kinetyka absorpcji jest podobna, oba warianty stabilizują się po nieco ponad trzech godzinach. Dobrą decyzją jest użycie grubszej membrany na potrzeby testu chłonności. Podobnie jak w przypadku receptora anionowego, badaczka ma do czynienia z wielością zjawisk i interesujących obserwacji, tym bardziej, że ilość danych do przeanalizowania jest bardzo duża. W niektórych aspektach udało się uzyskać spektakularne wyniki, jak na przykład drastyczny spadek oporu warstwy pasywnej po dodaniu receptora kationowego w przypadku pewnych układów z PC/DEC i różnymi wypełniaczami ceramicznymi. Obserwowany w niektórych przypadkach spadek liczb przenoszenia kationu litu jest słusznie

Strona 4 z 6



interpretowany jako blokowanie kationu w wyniku tworzenia trwałego kompleksu. Dyskusja wyników, podobnie jak w przypadku nurtu receptora anionowego, jest ogólnie na wysokim poziomie i wyzyskuje w pełni posiadany materiał eksperymentalny. Doktorantka zręcznie nawiguje poprzez ogrom danych, odnajdując korelacje warte przedyskutowania i poddając je interpretacji zgodnie z aktualnym stanem wiedzy.

Ostatnia sekcja części badawczej rozprawy dotyczy wpływu dodatku receptora kationowego i anionowego na zachowanie stałych elektrolitów opartych na politlenku etylenu i czterech różnych solach litu. Doktorantka stosuje tu sprawdzony we wcześniejszych badaniach zestaw technik badawczych uzyskując szereg ciekawych wyników, pomimo tego, iż obserwowane przewodnictwa jonowe nie należą do spektakularnych. Nie o to jednak w tego typu pracy chodzi, a raczej o dodanie przyczynku do istniejącego stanu wiedzy na temat tych klasycznych układów przewodzących. Za najciekawszy wynik można uznać fakt najniższych wartości liczb przenoszenia kationu litu dla układów z solą LiNTf₂, które skądinąd charakteryzują się najwyższymi wartościami przewodnictwa jonowego, dobrze skorelowanego z najniższym poziomem krystaliczności. Podobne jest zachowanie LiNTf₂ w połączeniu z receptorem kationowym. Ogólnie rzecz biorąc, temat wpływu receptorów jonowych na zachowanie elektrolitów stałych opartych na PEO zasługuje niewątpliwie na uwagę i pogłębione badania.

Podsumowanie

Praca mgr inż. Majcher stanowi wartościowy wkład w badania nad elektrolitami stałymi i quasi-stałymi dla ogniwi Li-ion. Doktorantka przeanalizowała ponadprzeciętnie dużą ilość danych eksperymentalnych i doszła do szeregu wartościowych wniosków naukowych. Do najwartościowszych ustaleń można zaliczyć obserwowany pozytywny wpływ dodatku receptorów (zarówno anionowych jak i kationowych na obniżenie i stabilizację oporu warstw pasywnych w pewnych konfiguracjach elektrolitów, szczególnie w synergicznym współdziałaniu z wypełniaczami ceramicznymi. Mocną stroną pracy jest staranna i przejrzysta struktura rozprawy, pozwalająca zapanować nad wielowątkowym materiałem eksperymentalnym, oraz rozbudowana dyskusja wyników, wykorzystująca optymalnie dane płynące z pomiarów. Dyskusyjne w pracy mgr inż. Majcher jest ograniczony wachlarz stosowanych technik badawczych, szczególnie elektrochemicznych. Wypadałoby zarekomendować doktorantce na przyszłość

Strona 5 z 6



poszerzenie tego zakresu na przykład o badania stabilności anodowej, oraz o badania w półogniwach Li-ion, na przykład z anodą grafitową. Jak jednak już wspomniano, należy to traktować jako pewien wybór doktorantki, uzasadniony dodatkowo pogłębioną dyskusją posiadanych wyników.

Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzam, iż przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Anety Majcher spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Anety Majcher do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

