



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, 17.11. 2023



**Recenzja pracy doktorskiej mgr inż. Anny Szczęsnej-Chrzan
pt. „Ogniwa ery post-lithium. Nowe materiały do ogniw sodowo-jonowych”**

Wstęp

Technologie ogniw litowo-jonowych (Li-ion) od chwili pojawienia się na rynku na początku lat 90-ych, w krótkim czasie wywarły ogromny wpływ na niezliczoną liczbę gałęzi przemysłu, umożliwiając wręcz eksplozję całych nowych kierunków i kształtując trendy cywilizacyjne ostatnich trzech dekad. Wystarczy nadmienić, że osobiste urządzenia elektroniczne (smartfony, laptopy, kamery, i wiele innych) nie istniałyby w obecnie znanej nam formie bez ogniw Li-ion. Również bez tych technologii nie do pomyślenia byłoby obserwowany dynamiczny rozwój motoryzacji elektrycznej. Kolosalne znaczenie baterii Li-ion zostało docenione całkiem niedawno bo w roku 2019 przyznaniem słusznie należnej nagrody Nobla dla twórców jej podstaw naukowych i technologicznych: Johna B. Goodenough'a, M. Stanleya Whittinghama i Akiry Yoshino.

Ale każda technologia przechodzi nieuchronnie przez swój cykl życia zmierzając na krzywej dojrzałości do swojego limitu możliwości dalszej poprawy parametrów. Po osiągnięciu tego limitu technologia ewoluuje albo przechodzi w etap schyłkowy ustępując miejsca kolejnym przełomowym odkryciom. Wydaje się, że w przypadku klasycznych (generacje 1-2) odmian ogniw Li-ion dochodzimy powoli do kresu możliwości i obserwujemy właśnie inkrementalną ewolucję w kierunku odmian nowych, czego przykładem jest zastępowanie klasycznej anody grafitowej krzemem (Gen. 3), czy też próby zastąpienia elektrolitu ciekłego stałym (część Gen. 4). Jednak będą to nadal ogniwa Li-ion według tradycyjnej terminologii, ponieważ lit, będący nośnikiem energii, występuje w nich nadal wyłącznie w postaci kationów. Ale równolegle rozwija się cały nurt badań zmierzający do porzucenia paradygmatu Li-ion na rzecz nowatorskich koncepcji, czego wyrazem są opracowywane obecnie na świecie prototypy ogniw z anodą z metalicznego litu (w tym również litowo-siarkowych), sodowo-jonowych, magnezowo-jonowych, czy też wracające do łask



Strona 1 z 7

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

technologie bazujące na cynku. Właśnie na przyszłościowych ogniwach sodowo-jonowych (Na-ion) koncentruje swoją uwagę praca doktorska pani mgr inż. Anny Szczęsnej-Chrzan, wpisując się w niezwykle dynamiczny obecnie nurt badań, dający nadzieję na uczynienie baterii tańszymi i mniej zależnymi od surowców krytycznych z punktu widzenia łańcuchów dostaw.

Omówienie struktury pracy i uwagi do warstwy edytorskiej

Rozprawa doktorska pani mgr inż. Szczęsnej-Chrzan ma formę zbioru opublikowanych i spójnych tematycznie artykułów naukowych, poprzedzonych zwięzłym omówieniem przebiegu drogi badawczej doktorantki w ramach Szkoły Doktorskiej, oraz najważniejszych wyników przeprowadzonych badań, których emanacją są załączone manuskrypty. Jeśli chodzi o publikacje naukowe, to w wykazie jest ich 10, z czego jedna to rozdział w monografii a pozostałe 9 to artykuły recenzowane. W dwóch z nich Doktorantka jest autorem korespondencyjnym. Od strony czysto bibliometrycznej dorobek Doktorantki należy ocenić bardzo wysoko.

Cała przedstawiona praca liczy 282 strony i zawiera wszystkie niezbędne elementy tego rodzaju rozprawy, a mianowicie: streszczenia w dwóch językach, spis treści, wykaz skrótów, listę publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej, informację o doktorantce (rodzaj biogramu), wstęp literaturowy, część eksperymentalną, opis przeprowadzonych badań, opis dodatkowych aktywności doktorantki, skrótowy przegląd własnych publikacji naukowych, podsumowanie wyników badań, bibliografię, oświadczenia współautorów, i wreszcie pełne teksty wszystkich publikacji. W części opisowej, która jest zwięzłym omówieniem opublikowanych badań, zawarto 11 rysunków i dwie tabele. Dodatkowe rysunki znajdują się w przeglądzie artykułów, a po komplet danych eksperymentalnych można sięgnąć do odnośnych artykułów. Bibliografia do części opisowej jest bardzo aktualna, zawiera głównie pozycje z ostatnich kilku lat, co dobrze świadczy o orientacji doktorantki w bieżącej literaturze przedmiotu. Praca jest napisana starannie i przejrzysto. Doktorantka w bardzo logiczny i klarowny sposób opowiada historię swoich badań i aktywności okołobadawczych prowadzonych w ramach Szkoły. Szczególnie zwraca uwagę zestawienie w Tabeli 3.1 zidentyfikowanych problemów w zakresie badań i wdrożenia technologii Na-ion niejako w opozycji do technologii Li-ion, wraz z zaproponowanymi przez Doktorantkę rozwiązaniami. Świadczy to o wysokiej świadomości technologicznej i szerokim oglądzie całości problematyki współczesnych ogniw. Rzeczywiście, technologie Na-ion wyrastają z potrzeby odpowiedzi na ograniczenia technologii Li-ion, ale też próbują kopiować pewne technologiczne i materiałowe rozwiązania tych drugich, co naturalnie napotyka na

Strona 2 z 7



przeszkody wynikające z odmiennych mechanizmów. Wydaje się, że Doktorantka jest tego w pełni świadoma. Ale to na marginesie tej części recenzji. Nie zauważyłem znaczących niedociągnięć edytorskich, błędów typograficznych, czy lapsusów językowych. Podpisy pod rysunkami i tabelami są ściśle i zawierają pełnię informacji. Dobrym pomysłem jest podkreślanie kluczowych fragmentów tekstu, co wnosi porządek w tok rozumowania i ułatwia jego śledzenie przez czytelnika.

Omówienie warstwy merytorycznej pracy

Podjęcie Doktorantki do problematyki opracowania ogniwa Na-ion jest od początku bardzo holistyczne i jednocześnie systematyczne. Wzięła ona na warsztat wszystkie główne składowe ogniwa, tj. elektrolit, katodę i anodę, a ponadto interesowało ją zarówno badania podstawowe nad materiałami i mechanizmami, jak i zagadnienie optymalizacji ogniwa jako takiego.

I tak, zagadnieniom związanym z elektrolitami poświęcono najwięcej owocnej naukowo uwagi, czego namacalnym efektem jest rozdział w monografii (pozycja [4] na liście publikacji będących podstawą rozprawy). W toku badań literaturowych, oraz prac własnych, Doktorantka wytypowała NaTDI jako sól, na której skupiła swoją uwagę. Jest to sensowne nawiązanie do analogu litowego, LiTDI, który jest od dawna badany w zespole naukowym, do którego ona należy. Robi wrażenie zakres prac, który obejmował ponad 50 składów elektrolitów. Udało się wypracować optymalny skład elektrolitu, chociaż w pracy nie ma wyników pomiarów, które doprowadziły do owego optymalnego składu i trzeba uwierzyć doktorantce na słowo kiedy na przykład podaje, że potrzebny jest 3% dodatek węglanu fluoretylenu, oraz taka a nie inna proporcja rozpuszczalników. Rozumiem jednak, że wyniki te nie były publikowane, a przyjęta formuła rozprawy nie daje zbyt wiele miejsca na prezentację wyników spoza zakresu głównego ciągu publikacyjnego.

Najwartościowszą naukowo częścią pracy doktorskiej mgr inż. Szczęsnej-Chrzan są badania elektrolitów we współpracy z anodą z metalicznego sodu w półogniwach. W trakcie tych badań doktorantka wykazała się cierpliwością i dociekliwością, eliminując początkowe trudności związane ze stabilnością samego układu pomiarowego i ostatecznie uzyskując wiarygodne rezultaty. Tu jednak nasuwają się pytania: czy rzeczywiście do poprawnego działania układu sodowo-jonowego konieczne jest użycie wielowarstwowego separatora i dużego nadmiaru elektrolitu? Jak to się ma do perspektyw praktycznej implementacji takiej technologii? Warto byłoby się do tego odnieść, jak również do kwestii potrzeby stosowania ultra niskiej zawartości H₂O w komorze rękawicowej. Pomijając te drugorzędne kwestie,

Strona 3 z 7



wyniki badań stabilności elektrolitów w układach sodowych z różnymi katodami zostały opublikowane w dwóch wartościowych publikacjach ([5] i [6] na liście) w pismach o relatywnie wysokim IF i z doktorantką w roli autora korespondencyjnego, co niewątpliwie jest warte zauważenia, świadcząc o jej dużej dojrzałości i umiejętności zapanowania nad planem badań i zespołem.

Do nurtu „elektrolitowego” w pracy mgr inż. Szczęsnej-Chrzan należą też ewidentnie prace [8], [9] i [10] z listy publikacji, jednak z jakiegoś powodu Doktorantka wogóle się do nich nie odnosi w swoim przeglądzie wyników badań. Być może dlatego, że dość luźno nawiązują one do zasadniczego toku logicznego rozprawy. Warto je jednak odnotować jako przyczynek do zdobywania przez Doktorantkę niezbędnej wiedzy i warsztatu naukowego w zakresie elektrolitów.

W poszukiwaniu optymalnego układu sodowo-jonowego, mgr inż. Szczęsna-Chrzan poświęciła osobną uwagę materiałom katodowym. Zdecydowała się ona zaliczyć do swego ciągu prac trzy publikacje poświęcone *de-facto* katodom Li-ion (pozycje [1], [2] i [3]). Te trzy wczesne prace mogą wydawać się wstawką nieco obok głównego tematu rozprawy, jednak ich obecność daje się uzasadnić w logicznym ciągu myślowym prowadzącym od układów litowych do ich sodowych analogów, co zresztą Doktorantka przekonująco czyni. Uzyskawszy dobrą orientację w teoretycznych i praktycznych aspektach funkcjonowania katod Li-ion przystąpiła ona do syntezy wybranych analogów sodowych oraz do ich systematycznego przebadania w półogniwach z wybranymi wcześniej składami elektrolitów. Efektem jest dość obszerny materiał eksperymentalny zestawiony w Tabeli 3.2, a także wcześniej już wymieniane publikacje [5] i [6], łączące elektrolity z katodami.

Opracowanie optymalnej anody dla ogniw Na-ion nastęrcza szczególnie dużo trudności w świecie naukowym. I znowu, podejście na zasadzie znalezienia sodowych analogów układów Li-ion wydaje się być strategią efektywną, z czego Doktorantka zdaje sobie sprawę, jak również z aktualnej literatury przedmiotu. Idąc tym tropem, podjęto próbę zsyntezowania tlenków sodowo-tytanowych jako odpowiedników LTO. Szkoda, że próby te nie przyniosły spodziewanych wyników w półogniwach, pomimo zastosowania kilku metod syntezy. Być może zabrakło czasu na zoptymalizowanie uziarnienia i dodatku polepszającego kontakt elektryczny, tego nie dowiadujemy się ze zwięzłego podsumowania badań. W związku z tym faktem, do prac nad pełnym ogniwem Na-ion wybrano komercyjny węgiel niegrafityzowany, co jest posunięciem sensownym i zrozumiałym.

W części pracy poświęconej optymalizacji elektrod Doktorantka zebrała cenne doświadczenia w aspekcie praktycznego podejścia do projektowania pełnego ogniwa, i to pomimo faktu, iż nadal było to ogniwo typu Swagelok. Praktycy mają

Strona 4 z 7



świadomość, iż istnieje przepaść pomiędzy badaniami materiałów w półogniwach, a konstrukcją realnego, pełnego ogniwa. Doktorantka poznała przynajmniej niektóre z wielu aspektów tego złożonego przedsięwzięcia, takie jak kwestia bilansu materiałowego, ustalenia właściwego protokołu ładowania/wyładowania, czy też grubości warstwy materiału elektrodowego. Co istotne, opierała się ona nie tylko na eksperymentach własnych, ale również na doniesieniach literaturowych. Testy pełnego ogniwa Na-ion pokazały poprawny przebieg krzywych ładowania/wyładowania w początkowych cyklach i dla małych gęstości prądu. Dla większych gęstości prądu i w miarę kolejnych cykli ogniwa szybko traciły pojemność, co nie może raczej dziwić wiedząc jak w sumie skromnymi zasobami dysponowała Doktorantka.

Tematem przekrojowym, spinającym całość zainteresowań naukowych mgr inż. Szczęsnej-Chrzan są zagadnienia ontologiczne, rozumiane jako próba usystematyzowania podstawowych pojęć i kompleksowa analiza danych eksperymentalnych. W odniesieniu do baterii zagadnienia te były tematem projektu Big-Map, w ramach którego powstała publikacja [7], w którym Doktorantka ma swój skromny, ale znaczący udział. Praca ta stanowi dobre podsumowanie wspomnianego już holistycznego i wszechstronnego podejścia do jej dziedziny badawczej.

Praca zawiera bardzo klarowne i zwięzłe podsumowanie i wnioski, które samo w sobie jest świadectwem dużej świadomości własnych dokonań i dojrzałości Doktorantki. Punkt 9 tego podsumowania, stwierdzający (cytat): „Wyniki tych badań pozwalają na stwierdzenie, że technologia ogniów sodowo-jonowych może zastąpić ogniwa Li-ion, zwłaszcza w nowych obszarach przemysłu” jest być może sformułowany nieco zbyt odważnie, zwłaszcza w świetle połowicznego sukcesu testów pełnego ogniwa, jednak nie jest to uchybienie. Może warto byłoby pokusić się o prawdziwie krytyczną ocenę perspektyw stojących przed technologiami Na-ion w świetle badań własnych i z zaznaczeniem jakie nisze aplikacyjne mają one szanse zająć, bo raczej nie wszystkie.

Omówienie działalności okołonaukowej

Istotą osiągnięć mgr inż. Szczęsnej-Chrzan są artykuły wykazane na liście prac będących podstawą Rozprawy Doktorskiej, niemniej warto pochylić się nad innymi sferami jej działalności w trakcie edukacji w Szkole Doktorskiej. Zwraca uwagę poważne podejście do kwestii metodyki zarządzania projektami, które opisane jest dość obszernie w pracy. Dzięki dobrym praktykom projektowym Doktorantka sprawnie odnajdywała się w różnych zespołach badawczych, skutecznie planując

Strona 5 z 7



obowiązki własne i innych. Praca w środowisku międzynarodowym to kolejny mocny punkt w życiorysie naukowym Doktorantki. Tutaj warto odnotować współpracę w ramach inicjatywy Battery 2030+, która jest bardzo wpływowym ciałem mającym ogromny wpływ na strategię badań i rozwoju nad bateriami w Europie. To właśnie w ramach Battery 2030+ powstał Manifest Młodych Naukowców, w którym Doktorantka ma swój udział, a który jest głosem młodego pokolenia badaczy w kwestiach wyzwań i problemów stojących przed szeroko rozumianą branżą baterijną w Europie.

Podsumowanie

Praca mgr inż. Anny Szczęsnej Chrzan stanowi bardzo wartościowy wkład w badania podstawowe nad materiałami dla ogniw sodowo-jonowych, oraz przyczynę do prób wdrożenia tej technologii. Można mieć nadzieję, że prace te będą przez doktorantkę kontynuowane na Politechnice Warszawskiej, bądź w innym ośrodku, i przyczynią się do komercjalizacji, idealnie przy udziale krajowego inwestora, na co liczę jako przedstawiciel jednostki B+R. Z czysto naukowego punktu widzenia, za najważniejsze osiągnięcie doktorantki uważam dwie wspomniane wcześniej publikacje, w których jako autor korespondencyjny wykazała się pełną dojrzałością naukową i organizacyjną i są bardzo dobrym wstępem do dalszej kariery naukowej. Pozostałe prace są znakomitym uzupełnieniem tych dwu, a w szczególności rozdział w monografii poświęcony elektrolitom. Tu przejawia się drugi mocny punkt doktoranckiego dorobku Doktorantki, tj. wszechstronność i kompleksowe podejście do zagadnienia, które jest szczególnie cenne w przypadku doktoratu realizowanego na uczelni technicznej. Podjęła się bowiem ona systematycznego przeanalizowania poszczególnych aspektów technologii Na-ion, począwszy od analizy analogów Li-ion (co Doktorantka określa ładnym terminem dziedziczenia technologii), syntezy i charakteryzacji w półogniwach poszczególnych komponentów materiałowych ogniwa (anoda, katoda, elektrolit), poprzez optymalizację wytwarzania praktycznych elektrod, aż do ustalenia założeń dla pełnego ogniwa Na-ion i jego testów, co prawda nie w konstrukcji typu pouch czy cylindrycznej, ale trudno tego wymagać w ograniczonych czasowo i zasobów ramach Szkoły Doktorskiej. Całość spięta jest klamrą w postaci horyzontalnego zagadnienia ontologii badań bateryjnych. Tak więc dorobek publikacyjny należy uznać za więcej niż wystarczający, a nawet wyróżniający się. Zakres wykonanych prac wskazuje na biegłość Doktorantki w szerokim spektrum technik syntezy i charakteryzacji materiałów i ogniw., jak również analizy i obróbki wyników. W pracy Doktorantki zwraca uwagę bardzo dobry styl i staranność przygotowania rozprawy. Całościowe wrażenie z analizy dorobku doktoranckiego kandydatki jest bardzo pozytywne, co w połączeniu z uzyskanym doświadczeniem w kooperacji międzynarodowej nie pozostawia raczej wątpliwości,

Strona 6 z 7



że jest ona bardzo dobrze przygotowana merytorycznie do ewentualnych dalszych etapów kariery naukowej.

Biorąc powyższe pod uwagę, stwierdzam, iż praca Pani mgr inż. Anny Szczęsnej Chrzan spełnia wszelkie wymogi stawiane w Ustawie o Tytułach i Stopniach Naukowych i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego, rekomendując Szanownej Komisji przyznanie jej wyróżnienia.

Poznań 17.11.2023 

