



**Krzysztof Fic, PhD**

**Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry**

Poznan University of Technology, Berdychowo 4/015A, 60-965 Poznan, PL  
tel. +48 61 665 32 38, e-mail: krzysztof.fic@put.poznan.pl

---

Poznań, 16 stycznia 2023 r.

### **Recenzja**

rozprawy doktorskiej mgr inż. Doroty Monikowskiej pt.,  
„Modyfikacja elektrolitów polimerowych związkami boru i glinu  
o właściwościach kwasów Lewisa”, zrealizowanej na Wydziale  
Chemicznym Politechniki Warszawskiej, której Promotorką  
jest dr hab. inż. Ewa Zygadło-Monikowska, profesor  
Politechniki Warszawskiej

Przedstawiona do recenzji dysertacja mgr inż. Doroty Monikowskiej, zgodnie z tytułem, dotyczy modyfikacji elektrolitów polimerowych związkami boru i glinu o właściwościach kwasów Lewisa. Elektrolity te, w zamierzeniu Autorki, winny znaleźć zastosowanie w odwracalnych ogniwach litowo-jonowych. Przedłożona praca, zawierająca ponad 210 stron, została napisana w sposób przejrzysty i prezentuje bardzo przemyślaną strukturę; jej układ wprowadza najpierw czytelnika w podejmowaną tematykę i na kanwie obecnego stanu wiedzy określa wyzwania badawcze, które mgr inż. Dorota Monikowska zdecydowała się podjąć i w części eksperymentalnej rozwinąć.

Nie mam najmniejszej wątpliwości, że tematyka wybrana przez Autorkę jest niezwykle aktualna, a przez to również bardzo atrakcyjna, ambitna i naukowo konkurencyjna.

Ogniwa litowo-jonowe, pomimo swojej długiej historii (sięgającej lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku i pierwszych prac dotyczących interkalacji litu), są obecnie jednym z najbardziej atrakcyjnych i rozpoznawanych społecznie systemów magazynowania energii elektrycznej. Współczesny świat, zdominowany przez mobilne urządzenia elektroniczne (komputery przenośne, telefony komórkowe), a jednocześnie pogrążony w kryzysie energetycznym i ekologicznym, nie mógłby funkcjonować na takim poziomie rozwoju bez tychże



**Krzysztof Fic, PhD**

**Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry**

Poznan University of Technology, Berdychowo 4/015A, 60-965 Poznan, PL  
tel. +48 61 665 32 38, e-mail: krzysztof.fic@put.poznan.pl

---

systemów. Autorka, we wstępie i następującym po nim przeglądzie literaturowym, jasno określa ich wady i zalety, opisuje poszczególne komponenty ogniwa, z jednoznacznym wskazaniem ich roli, podając także potencjalne ścieżki rozwoju technologii litowej przez pryzmat rozwoju materiałów elektrodowych, elektrolitów a nawet separatora. Ta część pracy, jest doskonałym wprowadzeniem do dalszej części, w której Autorka formułuje problem badawczy, podaje kontekst planowanej ścieżki badawczej oraz nakreśla spodziewane rezultaty.

Już w tej części można zauważyć, że zainteresowanie Autorki i jej naukowa ciekawość koncentrują się raczej na problemie syntetycznym, a Jej mocne strony to umiejętność planowania wspomnianej syntezy, interpretacji danych literaturowych, stawiania pytań i poszukiwania odpowiedzi. „Nieprzegadany” przegląd materiałów elektrodowych, dyskusja na temat soli stosowanych w roztworach elektrolitów, czy wreszcie problemów związanych z utratą właściwości użytkowych, związanych z mechanicznymi właściwościami separatora – są zdecydowanymi atutami tej części rozprawy.

Moje zastrzeżenia co do tej części mają raczej charakter dyskusyjny. Chciałbym, aby Autorka wyjaśniła, dlaczego w zapisie angielskiego rozwinięcia warstwy SEI (str. 30) użyła „interface” a nie „interphase”; uważa się wszakże, że struktura ta ma charakter trójwymiarowy. Dodatkowo, chciałbym wiedzieć dlaczego w opisie anody (str. 15) MCMB uważa Autorka za materiał grafitowy, skoro w samym już tłumaczeniu opisuje je jako mikrokulki mezowęglowe; grafit nie jest materiałem mezoporowatym (ani porowatym ogólnie). Kolejnym elementem, na który warto zwrócić uwagę choćby w sensie dydaktycznym, jest proces wyładowania. Użycie przedrostka „roz-”, sugeruje, że proces ten jest w pewnym sensie niekontrolowany, przypadkowy i wielokierunkowy, choćby przez analogię do „wylać” i „rozlać”. Dlatego też, proces ukierunkowanego ruchu elektronów czy jonów, warto nazywać „wyładowaniem”. W języku potocznym mówi się przecież, że akumulator się „wyczerpał” a nie „rozczepał”.



**Krzysztof Fic, PhD**

**Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry**

Poznan University of Technology, Berdychowo 4/015A, 60-965 Poznan, PL  
tel. +48 61 665 32 38, e-mail: krzysztof.fic@put.poznan.pl

---

Bardzo podoba mi się rzeczowa dyskusja na temat poszczególnych soli, w szczególności dotycząca anionu bis(trifluorometanosulfonylo)imidowego, jego zalet i wad, związanych z korozją kolektorów i ich interakcji z materiałem anodowym. Przeciwstawienie i krytyczna dyskusja z konkurencyjnymi anionami (FSI<sup>-</sup>, BETI<sup>-</sup>) wnosi do pracy walor użytkowy i przekonuje mnie, że Autorka przemyślała zarówno wybór związków w swojej pracy jak również miała na uwadze zależność pomiędzy ich strukturą, właściwościami chemicznymi i użytkowymi. W dobie „zalewu” związków które mają „wyśmienite” właściwości elektrochemiczne i niemal zerowe znaczenie praktyczne (czy to ze względu na trudności syntetyczne, cenę czy niestabilność w warunkach tzw. stresu oksydacyjnego), tego typu dyskusja jest bardzo pożądana.

Jestem także pod ogromnym wrażeniem podziału elektrolitów, którego Autorka dokonała, z przeglądem właściwości niemal każdej znanej i liczącej się grupy. Na szczególną uwagę i pochwałę zasługuje fakt, że wydzieliła elektrolity żelowe, podając ich poprawną definicję, z grupy elektrolitów stałych. Taka klasyfikacja mieści się w logicznym porządku, jednak lektura wielu bieżących pozycji literaturowych wskazuje, że nie dla wszystkich taki podział jest oczywisty.

Bardzo podoba mi się także merytoryczne uzasadnienie właściwości poszczególnych elektrolitów w korelacji z liczbami przenoszenia litu, z wyjaśnieniem roli tej wielkości dla rozwoju elektrolitów. Podoba mi się także fakt, że Autorka w sposób neutralny lub krytyczny opisuje rozwiązania, które charakteryzują się wysokimi wartościami  $t_{Li^+}$  (kaliksareny czy kalikspirole). Opis modyfikacji kwasami Lewisa w ostatniej części rozdziału praktycznie uzasadnia tematykę rozprawy i jasno wskazuje dalszy kierunek badań.

Na kanwie ww. przeglądu Autorka zdecydowała się ulepszyć istniejące rozwiązania w zakresie szeroko rozumianych elektrolitów polimerowych. Wydaje się, że wzrost masy anionu, wyindukowanie oddziaływania z matrycą węglową, czy wprowadzenie centrów kwasowych (glinowych) do łańcucha



**Krzysztof Fic, PhD**

**Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry**

Poznan University of Technology, Berdychowo 4/015A, 60-965 Poznan, PL  
tel. +48 61 665 32 38, e-mail: krzysztof.fic@put.poznan.pl

---

polimerowego, winny zaowocować lepszymi parametrami pracy ogni. Nie mam najmniejszych zastrzeżeń do tej koncepcji.

Syntetyczna część rozprawy to ogrom eksperymentalnej pracy, popartej solidną dawką analiz (spektralnych i w niektórych przypadkach elektrochemicznych). W ogólności, nie doszukałem się znaczących uchybień w zakresie interpretacji wyników spektralnych w praktycznie żadnym z podjętych nurtów badawczych. W sensie elektrochemicznym, zastanawiają mnie badania woltamperometryczne (przedstawione np. na Rys. 4-10). Mianowicie, Autorka nie wskazuje w tych badaniach potencjału spoczynkowego (potencjału otwartego obwodu), co w dość istotny sposób może sugerować np. stabilność badanych związków. Dodatkowo, jako elektrodę pracującą, wybrała Autorka platynę, co ma dość istotny wpływ na wartość rejestrowanego prądu, a ta z kolei nie jest odniesiona do żadnej jednostki miary. Oczywiście, mając na uwadze identyczne konstrukcje elektrody, można założyć i porównać rejestrowane wartości, ale należy się spodziewać, że w przypadku zastosowania rzeczywistych elektrod (np. grafitu), odpowiedzi te będą inne, choćby z uwagi na wspomniane interakcje z matrycą węglową. Bardzo proszę o doprecyzowanie i wyjaśnienie takiej konstrukcji eksperymentu w trakcie publicznej obrony (nie ma tych informacji również w doskonale opracowanej części poświęconej aspektom technicznym wykonanych analiz). Proszę o wyjaśnienie, dlaczego badanie stabilności elektrolitu polimerowego PEO/CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li/K3 wykonano w układzie Li/stal nierdzewna i co było w tym przypadku elektrodą odniesienia. Woltamperogramy wskazują, że rejestrowano ujemne wartości potencjałów (napięcie nie może być ujemne), a zatem zakładam, że badano układ trójelektrodowo.

Chciałbym również dopytać o sens wyznaczania średniej wielkości cząstek MEEO-Al metodą DLS, w której wartości odchyłeń standardowych przekraczają 50% wyznaczonej wartości (Tab. 4-11). Czy metoda ta nie sprawdza się, jeśli wykonywana jest w toluenie? Podobnie, jak interpretować



**Krzysztof Fic, PhD**

**Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry**

Poznan University of Technology, Berdychowo 4/015A, 60-965 Poznan, PL  
tel. +48 61 665 32 38, e-mail: krzysztof.fic@put.poznan.pl

---

wartość potencjału zeta, kiedy wartość odchylenia standardowego jest większa od wyznaczonej wartości (dotyczy to również Tab. 4-13)?

W toku prac eksperymentalnych, Autorka jednoznacznie wykazała m.in., że możliwe jest otrzymanie soli litowych z anionami karboksytrifluoroboranowymi w reakcji bis(karboksymetylowych) eterów glikolu oligooksyetylenowego z eteratem  $\text{BF}_3$ ; ich stabilność elektrochemiczna ( $\sim 3$  V) nie jest imponująca a odporność na hydrolizę wciąż wymaga dalszych modyfikacji. Wartościową obserwacją jest jednak uzależnienie liczby przenoszenia kationu litu elektrolitów w funkcji masy molowej, co potwierdza pierwotne założenia Autorki. Zgadzam się, że prawdopodobnie jest to związane z obecnością długich łańcuchów oksyetylenowych i ich unieruchomieniu poprzez splątanie z łańcuchami PEO. Uważam, że należałoby dokonać próby weryfikacji tego przypuszczenia.

W zupełności zgadzam się ze sformułowanymi wnioskami i obserwacjami, przedstawionymi na końcu rozprawy (par. 5). W ośmiu rozbudowanych punktach Autorka jasno, rzeczowo i wyłącznie na bazie przedstawionych danych podsumowuje wyniki swoich prac. W tej części mam tylko jedno pytanie – z czego może wynikać podwyższenie liczby przenoszenia kationów litu w układzie zawierającym 2-[2-(2-metoksyetoksy)etoksy]octan dietyloglinu (MEEO-AI) i jodki w SPE? Czy jodki, jako tzw. miękkie aniony, mogą w jakimś sensie modyfikować zachowanie innych jonów na granicy faz?

W pracy, która przedstawia taką ilość wyników eksperymentalnych, przywołuje ponad 400 pozycji literaturowych i prezentuje staranną szatę graficzną, nie doszukałem się błędów edytorskich, które chciałbym w treści niniejszej recenzji przytaczać i rozważać.

Uważam, że przedstawiona dysertacja w sposób znaczny poszerza stan wiedzy w obszarze elektrolitów polimerowych dla ogniw litowo-jonowych i jest interesująca zarówno z czysto fundamentalnego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. Tym



---

## POLITECHNIKA POZNAŃSKA

---

**Krzysztof Fic, PhD**

**Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry**

Poznań University of Technology, Berdychowo 4/015A, 60-965 Poznań, PL

tel. +48 61 665 32 38, e-mail: krzysztof.fic@put.poznan.pl

---

samym, wnoszę do Szanownej Rady Dyscypliny o przyjęcie rozprawy mgr inż. Doroty Monikowskiej i dopuszczenie jej do publicznej obrony. Uważam, że przedstawiona dysertacja spełnia wszystkie wymogi przedstawione w „Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony)”.

Nie mam najmniejszych wątpliwości, że z uwagi na nakład pracy jak również swoje znaczenie dla rozwoju tej dziedziny wiedzy zasługuje na wyróżnienie/nagrodę, w szczególności z uwagi na praktyczny charakter pracy.

Z wyrazami szacunku,

Krzysztof Fic