

Warszawa 2016.07.05

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Michała Krajewskiego zatytułowanej
„Modyfikowany powierzchniowo tlenek litowo-tytanowy, o strukturze spinelu, jako
materiał elektrodowy w ogniwie litowo-jonowym”**

Praca doktorska Pana mgr Michała Krajewskiego dotyczy otrzymywania i badania właściwości fizykochemicznych modyfikowanego powierzchniowo tlenku litowo-tytanowego stosowanego jako materiał anodowy w bateriach litowo-jonowych’.

Zainteresowanie chemicznymi źródłami prądu wynika z możliwości ich zastosowania w wielu urządzeniach codziennego użytku, takich jak: przenośne urządzenia elektroniczne (telefony komórkowe, zegarki, laptopy), a w ostatnich latach przede wszystkim samochody elektryczne i hybrydowe. Trwają intensywne prace nad zaprojektowaniem i wprowadzeniem do produkcji nowych typów baterii, takich jak baterie sodowo-jonowe, baterie li(sód) siarka, czy baterie metal powietrze. Motorem tych badań jest chęć zaprojektowania nowych chemicznych źródeł prądu o wysokiej gęstości energetycznej oraz dużej liczbie cykli pracy przy możliwie dużej szybkości ładowania baterii. W dalszym ciągu jednak najszerszej badaną grupą chemicznych źródeł prądu są baterie litowo-jonowe z ciekłym bądź żelowym

elektrolitem (te ostatnie często znane są pod nazwą baterii litowo-polimerowych). W tym zakresie prowadzone są poszukiwaniem nowych materiałów elektrodowych o zwiększonej pojemności elektrycznej i możliwości pracy w szerszym zakresie potencjałów względem elektrody litowej. Obok poszukiwania nowych materiałów istotne są również prace nad modyfikacjami już znanych materiałów elektrodowych prowadzące do poprawienia ich działania w baterii litowo-jonowej. Pamiętając o parametrach pracy urządzenia nie należy zapominać o tak istotnych sprawach jak względy bezpieczeństwa użytkowania baterii czy problemy środowiskowe wynikające z ich utylizacji po zakończeniu cyklu pracy. Stąd obok poszukiwania nowych materiałów anodowych o możliwie niskim potencjale redukcji drugi nurt badań to prace na materiałami elektrodowymi o wyższym potencjale redukcji, ale bardzo stabilnej długotrwałej pracy (ilość cykli ładowania i rozładowania) wykonane z łatwo dostępnych i tanich substratów. Do tej grupy materiałów anodowych należy tlenek litowo-tytanowy badany w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Tak, więc praca Pana mgr Michała Krajewskiego znakomicie wpisuje się w nurt badań nad nowymi materiałami elektrodowymi i ich modyfikacjami. Praca ta wykonywana była w zespole Pana Profesora Andrzeja Czerwińskiego, wybitnego specjalisty z zakresu chemicznych źródeł prądu. Zdaniem recenzenta doktorant znakomicie wykorzystał możliwości jakie daje współpraca z tak znakomitym i doświadczonym specjalistą przy realizacji swojej pracy doktorskiej.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa ma tradycyjny układ. Rozpoczyna ją część literaturowa w której doktorant najpierw krótko charakteryzuje ogniwa litowo-jonowe a następnie dokładnie omawia metody syntezy, modyfikacji i właściwości fizykochemiczne tlenku litowo-tytanowego jako materiału elektrodowego. Z części literaturowej dość jasno wynika cel pracy doktoranta. Ze względu na niską przewodność elektryczną tlenku litowo-tytanowego jego zastosowanie w bateriach litowo-jonowych jest mocno ograniczone.

Doktorant proponuje więc przeprowadzenie szeregu modyfikacji powierzchniowych badanego materiału prowadzących do zwiększenia przewodności elektrycznej jak również do wzrostu współczynnika dyfuzji kationów litowych w materiale anodowym. Poprawa obu tych właściwości fizykochemicznych powinna korzystnie wpłynąć na charakterystykę pracy ogniw litowo-jonowych z tak przygotowanym materiałem elektrodowym.

Charakterystykę fizykochemiczną badanych materiałów przeprowadzono głównie przy zastosowaniu metod elektrochemicznych, takich jak: spektroskopia impedancyjna, chronowoltamperometria cykliczna i chronopotencjometria. Dodatkowo doktorant prezentuje w pracy wyniki badań struktury uzyskane metoda dyfraktometrii rentgenowskiej oraz zdjęcia powierzchni elektrod wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym.

W części opisującej wyniki prac doświadczalnych najpierw autor analizuje wyniki badań nad wpływem czasu syntezy tlenku litowo tytanowego na jego właściwości fizykochemiczne a potem w kolejnych rozdziałach szczegółowo przedstawia wyniki prac nad materiałami anodowymi modyfikowanymi odpowiednio tlenkiem grafenu, cyną, miedzią, mieszaniną metaliczną miedź-srebro a w końcu nanocząsteczkami srebra.

Uznanie recenzenta budzi ilość przeprowadzonych prób i doświadczeń z których wynikają następujące- konkluzje:

1. Wydłużenie czasu syntezy tlenku litowo tytanowego poprawia odporności materiału na zastosowanie wysokich natężeń prądu w kolejnych cyklach ładowania – rozładowania oraz zwiększa współczynniki dyfuzji kationów litu w materiale elektrodowym
2. Modyfikacja przy zastosowaniu nanocząstek srebra (osobno, lub w mieszaninie z miedzią) pozytywnie wpływa na charakterystykę pracy półogniwa zawierającego tak przygotowany materiał elektrodowy w porównaniu do półogniw z materiałem niemodyfikowanym.

3. Wszystkie pozostałe metody modyfikacji nie prowadziły do poprawy właściwości fizykochemicznych badanych tlenków litowo-tytanowych i poprawę charakterystyki ich pracy w półogniwie.

Recenzowana prac napisana jest bardzo przystępnie w sposób ułatwiający czytelnikowi śledzenie toku myśli autora. Doktorant zdaniem recenzenta umiejętnie łączy wyniki pochodzące z różnych metod badawczych i dobrze je analizuje. Nie dostrzegłem też w pracy większych błędów merytorycznych.

Chciałbym też wspomnieć, że najczęściej cytowaną pracą Pana Michała Krajewskiego jest artykuł „M. Krajewski, M. Michalska, B. Hamankiewicz, D. Ziolkowska, K. P. Korona, J. B. Jasinski, M. Kaminska, L. Lipinska, and A. Czerwinski. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ modified with Ag nanoparticles as an advanced anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 245:764–771, 2014” który był cytowany 33 razy (dane z bazy Scopus na dzień 1 lipca 2016 roku). Zdaniem recenzenta jest to bardzo dobre osiągnięcie świadczące o wysokiej jakości prac doktoranta.

Mam natomiast kilka sugestii, które być może doktorant wykorzysta w swojej przyszłej pracy naukowej.

W każdym z rozdziałów części doświadczalnej doktorant porównuje wyniki badań fizykochemicznych modyfikowanych tlenków z materiałami niemodyfikowanymi. Recenzent ma jednak wrażenie, że za każdym razem jest to inny materiał porównawczy. Jeśli, się mylę to proszę o wyprowadzenie mnie z błędu podczas obrony rozprawy doktorskiej. Natomiast, jeśli mam rację to moim zdaniem pierwsza część pracy doświadczalnej, w której doktorant bada wpływ czasu syntezy na właściwości fizykochemiczne materiału jest momentem właściwym do wyboru materiału porównawczego, do którego należałoby odnosić wyniki kolejnych modyfikacji. Tym materiałem powinien być tlenek litowo-tytanowy o najlepszych

właściwościach. Tylko wtedy będziemy wiedzieć, czy rzeczywiście modyfikacje prowadzą do poprawy charakterystyki materiału, czy też nie prościej i łatwiej jest stosować zoptymalizowany materiał z pierwszej części badań.

W kolejnych rozdziałach dotyczących modyfikacji powierzchniowych tlenków doktorant zaczyna od opisu właściwości poszczególnych próbek a na koniec rozdziału dokonuje zbiorczego porównania otrzymanych wyników. Pierwsza część zajmuje od 15 do 17 stron, druga od 5 do 7. Zdaniem recenzenta można zrezygnować lub znacznie zmniejszyć objętość części pierwszej albowiem to dopiero w części drugiej dokonywane są porównania pozwalające na stwierdzenie, czy modyfikacje prowadzą do poprawy właściwości fizykochemicznych badanych materiałów.

Kolejnym problemem, jaki chciałbym poruszyć jest chęć dowiedzenia się, co kierowało doktorantem przy wyborze tlenku grafenu jako materiału modyfikującego. Czy była to tylko moda, czy też za wyborem stały przesłanki merytoryczne? Dlaczego po prostu nie użyć innych materiałów węglowych jak choćby sadzy? Osobiście recenzent nie spotkał się z przykładami pozytywnych wyników uzyskanych w pracach nad bateriami litowo-jonowymi z udziałem materiałów grafenowych. Potwierdzają ten trend dane uzyskane przez doktoranta.

Będę wdzięczny jeżeli doktorant ustosunkuje się poruszanych powyżej kwestii podczas publicznej obrony.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że pomimo kilku polemicznych uwag, przedstawiona mi do opinii rozprawa Pana mgr Michała Krajewskiego spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę 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 i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do publicznej obrony.

