



dr hab. inż. Jacek Ryl
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Politechniki Gdańskiej

06.06.2021 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Agnieszka Gabryelczyk
pt. „Wpływ korozji kolektora prądowego na pracę elektrody dodatniej w ogniwie litowo-jonowym”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej, Zakładzie Elektrochemii Stosowanej, pod opieką prof. dr hab. inż. Grzegorza Loty. Tematyka pracy związana jest z oceną wpływu czynników zewnętrznych na procesy korozyjne, zachodzące w ogniwach Li-ion, a w szczególności prowadzące do degradacji kolektora prądowego elektrody dodatniej.

Układ rozprawy doktorskiej mgr inż. A. Gabryelczyk jest tradycyjny, zgodny z powszechnie obowiązującymi standardami przyjętymi dla prac doktorskich. Praca liczy sobie 189 stron. Została podzielona na 3 rozdziały wprowadzenia literaturowego oraz 8 rozdziałów części doświadczalnej wraz z podsumowaniem, które rozdziela zdefiniowanie przez Autorkę celu pracy. Na końcu rozprawy zamieszczono jej streszczenie w języku polskim i angielskim, spis 187 pozycji literaturowych, osiągnięcia naukowe Autorki oraz aneks zawierający dane statystyczne i informacje dotyczące praw autorskich i zgód.

W części pracy stanowiącej wprowadzenie literaturowe Autorka poświęca pierwszy rozdział opisowi budowy i zasad działania ogniw Li-ion, z wyszczególnieniem materiałów aktywnych i materiałów kolektora prądowego, wykorzystywanych na elektrodę ujemną oraz dodatnią, elektrolit i separator, jednocześnie definiując własności użytkowe, jakimi powinny się te elementy cechować. W przeglądzie literaturowym dotyczącym elektrolitów wykorzystywanych w ogniwach Li-ion, Autorka kładzie duży nacisk na elektrolity, których korozyjność jest przedmiotem jej badań, tj. heksafluorofosforan litu (LiPF_6), najczęściej stosowaną sól przewodzącą, bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu (LiTFSI) oraz bis(szczawiano)boran litu LiBOB. Sole te rozpuszczone są w mieszaninie cyklicznych i alifatycznych estrów, w powyższej pracy wykorzystane były węglan etylenu (EC) i węglan dietylu (DEC). Następnie, Autorka referuje procesy starzenia ogniw Li-ion, prowadzące do stałego pogarszania się wydajności ogniwa od jego produkcji. Bogaty opis mechanizmów korozji aluminiowego kolektora prądowego przedstawiony jest niezależnie dla każdej z soli litu wymienionej w części praktycznej rozprawy. Ostatni z rozdziałów poświęcony jest opisowi metod zapobiegania korozji kolektora prądowego, wśród których Autorka wyszczególniła modyfikację składu elektrolitu, dodatek inhibitorów korozji oraz powłoki ochronne.

Część teoretyczna pracy napisana jest bardzo przejrzysto i w oparciu o bieżące źródła literaturowe, co znacznie ułatwia zrozumienie problematyki funkcjonowania tego typu ogniw, nawet czytelnikowi nie związanemu na co dzień z elektrochemicznymi źródłami magazynowania energii.

Jako główny cel rozprawy doktorskiej mgr inż. A. Gabryelczyk zdefiniowała określenie wpływu korozji kolektora prądowego na funkcjonowanie elektrody dodatniej ogniwa Li-ion. Podkreśliła znaczący udział czynników zewnętrznych tj. składu rozpuszczalnika w elektrolicie, typu soli przewodzącej litu oraz temperatury. Zbadanie korozyjności kolektora w funkcji temperatury jest szczególnie zasadne, biorąc pod uwagę, iż ogniwa Li-ion eksploatowane są w warunkach podwyższonej temperatury, co jest zaniedbywane w znacznej części prac poświęconych tej problematyce. Drugim szczegółowym celem pracy było zweryfikowanie skuteczności wykorzystania metody Taguchi, tj. statystycznej metody planowania eksperymentu, w badaniach nad korozyjnością kolektora prądowego, co pozwoliłoby znacznie zmniejszyć liczbę eksperymentów koniecznych do przeprowadzenia w celu oceny wpływu poszczególnych czynników na badany układ.

Pierwsze dwa z rozdziałów części eksperymentalnej rozprawy doktorskiej Autorka poświęca właśnie poprawnemu zaplanowaniu eksperymentu za pomocą metody Taguchi. Definiuje ona czynniki kontrolne, wpływ i kontrolę nad czynnikami zakłócającymi. Jako parametry wyjściowe Autorka poprawnie definiuje potencjał korozyjny, gęstość prądu korozyjnego i rezystancję przeniesienia ładunku. Następnie omawia wykorzystywane do pomiarów narzędzia elektrochemiczne, użyte odczynniki i materiały, podjętą metodykę badań. Rozdział 6 przedstawia analizę właściwości elektrochemicznych badanych kolektorów za pomocą metody Taguchi z ograniczoną liczbą eksperymentów, natomiast rozdział 7 za pomocą podejścia klasycznego. Uzyskane wyniki badań korozyjnych posłużyły Autorce do wytypowania warunków eksploatacji do testów korozyjnych elektrody dodatniej, której materiał stanowił tlenek litowo-niklowo-manganowo-kobaltowy (NMC 622) modyfikowany dodatkiem tytanu, magnezu i/lub glinu.

Postawione przez Autorkę cele badawcze zostały w pełni osiągnięte. Autorka dowiodła wartości metody Taguchi w analizie czynników zewnętrznych mających wpływ na korozyjność kolektora prądowego ogniwa Li-ion. Na podstawie wykonanych obliczeń Autorka dowiodła, że dobór soli litu pełni tutaj kluczowe znaczenie, a wpływ pozostałych czynników jest mniej znaczący. Autorka identyfikuje również optymalne warunki z punktu widzenia niskiej korozyjności kolektora elektrody dodatniej: roztwór LiBOB, w mieszaninie EC:DEC = 1:1, w temperaturze 25 °C. Autorka zauważa jednak, że zastosowanie metody Taguchi nie daje wystarczająco dużo informacji do wnioskowania o mechanizmach reakcji oraz często maskuje przypadki odbiegające od danej reguły i wymagające dalszej weryfikacji. Za bardzo cenne uważam również badania wpływu modyfikatorów materiału aktywnego, pozwalające na wyciągnięcie wniosków w zakresie możliwości substytucji kobaltu innymi pierwiastkami. Autorka wykazała wysoką odwracalność insercji/deinsercji jonów litu dla materiałów z domieszką 1% Ti, 1% Mg lub 0.5% Mg + 0.5% Al. Autorka udowodniła również, że dodatek 2% Ti skutkuje utrudnieniem dyfuzji jonów litu w materiale, prowadząc do niesatysfakcjonującej odwracalności procesu. Szkoda, że badań tych Autorka nie przeprowadziła również dla elektrolitu LiBOB, który okazał się cechować najniższą agresywnością korozyjną w stosunku do kolektora prądowego.

Jak w każdej pracy, również i w tej można znaleźć dyskusyjne stwierdzenia czy niepełne interpretacje wyników. Poniżej przedstawiam listę uwag natury merytorycznej z prośbą o ustosunkowanie się do nich przez Autorkę pracy:

1. Wykorzystanie obwodów zastępczych w procesie modelowania widm impedancyjnych często wiąże się z przyjęciem kompromisu pomiędzy poziomem dopasowania a odwzorowaniem przez zadany model rzeczywistych elementów badanego układu. Dodanie do obwodu zastępczego kolejnych elementów poprawi dokładność dopasowania widm impedancyjnych, lecz charakter zmian każdego elementu obwodu zastępczego musi cechować sens fizyczny. Wykorzystany przez Autorkę model z Rys. 12b wydaje się być nadmiernie rozbudowany w odniesieniu do obserwowanego kształtu widm impedancyjnych. Naturalnie efekt ten może być związany z nakładaniem się poszczególnych stałych czasowych, lecz Autorka uwzględnia już ten fakt przez wykorzystanie w modelu elementów stałofazowych CPE zamiast kondensatorów. Niżej podpisany ma problemy ze znalezieniem sensu fizycznego parametrów *quasi*-pojemnościowych, których wartość zmienia się (w zależności od badanych warunków) o 9 rzędów wielkości, w zakresie od 10^{-12} do 10^{-3} $Fs^{\alpha-1}$. W tabeli 18 parametr Q3 przyjmuje nawet wartość $9,32 \cdot 10^{-63}$! W jakim stopniu kształt widm impedancyjnych w zakresie niskich częstotliwości zależy od niestacjonarności układu w wyniku trwających procesów korozyjnych?
2. W swojej pracy Autorka powinna była przedstawić wzór na impedancję elementu stałofazowego, który jest funkcją dwóch zmiennych niezależnych: *quasi*-pojemności Q, jak również wykładnika α , zgodnie ze wzorem $Z_{CPE} = [Q(j\omega)^\alpha]^{-1}$. Za błędne postrzegam nie przedstawienie informacji o wartościach wykładników elementów stałofazowych α_1 , α_2 i α_3 w tabelach 8, 9, 17 oraz 18. Od tego parametru zależą wartości przyjęte przez pozostałe elementy obwodu zastępczego. Autorka informuje, że wykładnik CPE przyjmuje wartości z przedziału 0.55-0.97, sugerując charakter pojemnościowy elementu Q. Należy jednak zauważyć, że w przypadku $\alpha=0.5$, parametr CPE przedstawia impedancję Warburga, służącą do opisu procesów dyfuzyjnych, podczas gdy wykorzystywany przez Autorkę obwód zastępczy zawiera już powyższy element. Ponadto, wykorzystanie parametru α jako jednego z parametrów wejściowych metody Taguchi mogłoby dać interesujące wyniki, biorąc pod uwagę fakt, że jego spadek zwyczajowo wiązany jest ze wzrostem stopnia niejednorodności elektrody i mógłby zależeć np. od rozwoju korozji wżerowej lub formowania warstwy AlF_3 . Czy Autorka zauważyła tego rodzaju zależność?
3. Na str. 86 Autorka definiuje R_{ct} jako rezystancję procesu przeniesienia ładunku przez warstwę tlenkową, jednak rezystancja tej warstwy została wcześniej zdefiniowana jako R_{coat} . Znaczenie poszczególnych elementów obwodu zastępczego wymaga doprecyzowania.
4. W analizie metodą Taguchi Autorka sugeruje rozpatrywanie parametru R_s zgodnie z funkcją kryterialną „im mniejsze, tym lepsze”. Niska wartość rezystancji elektrolitu jest naturalnie pożądanym parametrem ogniwa, lecz jego spadek może wiązać się z niepożądanym wzrostem stężenia jonów Al^{3+} w wyniku korozji kolektora. Jakie inne zjawiska mogą mieć wpływ na zmianę wielkości R_s ?
5. Badania chronoamperometryczne wykazały, że w podwyższonej temperaturze nie tylko sól LiTFSI, ale również $LiPF_6$ (dla EC:DEC = 1:2 obj.) prowadzi do wysokich wartości gęstości prądu mierzonego w warunkach polaryzacji +4.4 V vs Li|Li⁺. Jakim zdaniem Autorki mogą być przyczyny tego zjawiska? Czym autorka wytłumaczy fluktuacje gęstości prądu dla soli $LiPF_6$ na poziomie ± 0.5 mA/cm² w pomiarze przy OCP? Dlaczego pomiary dla tej samej soli w warunkach polaryzacji anodowej prowadzą do przepływu przez układ prądów katodowych?

6. Czy Autorka podjęła próbę zdefiniowania potencjału krytycznego korozji wżerowej kolektora prądowego w elektrolicie zawierającym sól LiTFSI? Byłoby to możliwe np. z wykorzystaniem pomiarów chronoamperometrycznych przy różnych potencjałach polaryzacji.
7. W jaki sposób manifestuje się odpowiedź od stali kwasoodpornej w sytuacji perforacji aluminiowego kolektora prądowego w pomiarach stałoprądowych i impedancyjnych? Czy oprócz korozji wżerowej na powierzchni kolektora prądowego zachodzi również korozja o charakterze ogólnym, równomiernym, co może sugerować znaczący wzrost stężenia jonów Al^{3+} po ekspozycji kolektora w soli $LiPF_6$ w odniesieniu do LiBOB.
8. Czy obecność cienkiej, nierozpuszczalnej warstwy AlF_3 Autorka wykazała za pomocą narzędzi eksperymentalnych?
9. Jak wygląda porównanie pojemności wyładowania prądem C/20 modyfikowanych elektrod z materiału NMC na tle komercyjnych elektrod BASF?
10. W ostatnim zdaniu podsumowania Autorka stwierdza, że niezbędne są dalsze modyfikacje elektrolitu i samego kolektora prądowego, aby wykorzystać potencjał soli LiTFSI. Jaki kierunek prowadzenia tych prac Autorka dostrzega na podstawie swojego doświadczenia?

Uwagi natury edytorskiej:

Sposób przedstawienia i interpretacji wyników badań w rozdziałach 6 i 7 miejscami utrudnia czytelnikowi odbiór pracy. Jednym z celów pracy postawionych przez Autorkę jest weryfikacja metody Taguchi. Zmiany zachodzące na skutek korozji kolektora prądowego mogłyby być zatem początkowo zdefiniowane w oparciu o podejście klasyczne (rozdział 7), co pozwoliłoby następnie na weryfikację metody Taguchi (rozdział 6). Oznaczenie w większości tabel rozdziału 6 próbek jako 1-9, bez przypisania im warunków pomiarowych, wymaga od czytelnika ciągłego odwoływania się do tabeli 5, by móc śledzić interpretację danych eksperymentalnych przez Autorkę.

- str. 13: „z metalami takimi jak krzem czy cyna” – krzem nie jest metalem.
- str. 34: Autorka przedstawia kluczowe wielkości empiryczne pozwalające na ocenę stanu zaawansowania starzenia ogniwa, tj. stan naładowania, stan zdrowia, koniec życia oraz pozostały okres użytkowania, ich zdefiniowanie i eksperymentalne metody wyznaczania są opisane w sposób niepełny.
- str. 54: tytuł rozdziału 3 powinien zawierać informację, że chodzi o kolektor prądowy elektrody dodatniej.
- str. 64 i później: „potencjał korozji”, „gęstość prądu korozji”, „opór przejścia ładunku” – bardziej poprawnie byłoby napisać „potencjał korozyjny”, „gęstość prądu korozyjnego”, „opór przeniesienia ładunku”.
- str. 65: „soli litu w ogniach komercyjnych”.
- str. 80: analiza morfologii folii powinna zawierać informację na jakiej podstawie wyznaczano stopień uszkodzenia powierzchni, a nie tylko program, z którego skorzystano.
- W opisie badań impedancyjnych Autorka pisze, że widma dla układów z LiBOB pokrywają się w zakresie wysokich i pośrednich częstotliwości i później na str. 111 Autorka zakłada możliwość występowania kilku stałych czasowych o zbliżonych wartościach – takie obserwacje dużo łatwiej dokonać w projekcji Bode'go widm impedancyjnych, co Autorka przyznaje na str. 115.

- str. 85: w pracy [181] brak odniesienia do bardzo nietypowego obwodu zastępczego, przedstawionego na Rys. 12a, a który nie zakłada ścieżki przewodzenia prądu faradajowskiego.
- str. 110: „przyspieszenie reakcji wzmaga wzrost temperatury” – to raczej wzrost temperatury powoduje przyspieszenie reakcji elektrodowej.
- str. 111: czy opisując warstwę pasywną na powierzchni elektrody badanej Autorka ma na myśli natywną warstwę Al_2O_3 czy też SEI?

Przedstawione powyżej uwagi mają w znacznej mierze charakter dyskusyjny i nie obniżają ogólnej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Agnieszki Gabryelczyk, która stanowi wartościowy wkład do badań nad ogniwami Li-ion. Wykraczając poza obowiązki recenzji przedłożonej pracy pragnę podkreślić godne pochwały zróżnicowanie tematyki badawczej, prezentowanej przez mgr inż. Agnieszkę Gabryelczyk, na której osiągnięcia naukowe składają się publikacje związane nie tylko z ogniwami Li-ion, ale również ze stabilnością roztworów elektrolitów stosowanych w kondensatorach elektrochemicznych oraz z materiałami do ogniw kwasowo-ołowiowych i ich korozyjnością. Na całkowity dorobek Autorki składa się osiem artykułów w czasopismach notowanych na tzw. liście filadelfijskiej oraz zgłoszenie patentowe. Bogaty dorobek Autorki wynika w dużej mierze z udziału w realizacji trzech projektów naukowych oraz odbycia rocznego stażu w Technische Universität Ilmenau w Niemczech, poświęconego prowadzeniu badań w tematyce korozji aluminiowych kolektorów prądowych w ogniwach Li-ion.

Biorąc pod uwagę powyższe przesłanki uważam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska autorstwa mgr inż. Agnieszki Gabryelczyk zawiera istotne elementy nowości naukowej i w pełni spełnia wszystkie wymogi ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule naukowym w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z dnia 16 kwietnia 2003 r., wraz z późniejszymi zmianami – Dz. U. poz. 882, z dnia 21 czerwca 2016 r.). W związku z powyższym wnoszę do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i przeprowadzenie dalszych etapów przewodu doktorskiego.

