

Dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Gronostajowa 2
30-387 Kraków
Tel: (12) 6862419
marcin.molenda@uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Wydział Chemii

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
PANI MGR INŻ. AGNIESZKI GABRYELCZYK
pt. „WPL YW KOROZJI KOLEKTORA PRĄDOWEGO NA PRACĘ
ELEKTRODY DODATNIEJ W OGNIWIE LITOWO-JONOWYM’

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Gabryelczyk została przygotowana na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem promotora prof. dr hab. inż. Grzegorza Loty.

Recenzowana dysertacja dotyczy badań wpływu korozji kolektora prądowego na pracę elektrody dodatniej – katody w ogniwie litowo-jonowym. Podjęta w rozprawie doktorskiej tematyka starzenia ogniw litowo-jonowych jest niezmiernie aktualna i istotna zarówno w aspekcie badań podstawowych jak i aplikacyjnych. Starzenie ogniwa jest procesem złożonym i nieuniknionym, prowadzącym nie tylko do obniżania parametrów użytkowych ogniwa, ale również w specyficznych warunkach mogącym wpływać na bezpieczeństwo operacyjne układu. Obserwowany bardzo dynamiczny wzrost rynku akumulatorów litowo-jonowych wysokich mocy i energii jest związany z upowszechnianiem się pojazdów elektrycznych (BEV) oraz nadchodzącą globalną transformacją energetyczną w kierunku zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE). Magazyny energii oparte na akumulatorach litowo-jonowych będą

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

zatem pełnić kluczową rolę w systemie energetycznym z OZE wpływając na efektywność i bezpieczeństwo energetyczne. W tych aspektach proces starzenia ogniw wydaje się mieć fundamentalne znaczenie dla niezawodności i bezpieczeństwa akumulatorów oraz ich kosztów eksploatacji.

Rozprawa doktorska została przygotowana w formie klasycznej monografii liczącej 182 strony, zawierającej 46 rysunków, 27 tabel i 37 równań, podzielonej na pięć głównych części, tj.: Wstęp, Wprowadzenie literaturowe, Cel pracy, Część doświadczalna zawierająca podsumowanie i wnioski oraz zestawienie cytowanej Literatury liczące 187 pozycji. Pracę uzupełniają Streszczenie i Abstract oraz zestawienie osiągnięć naukowych, a także niezbędne zgody licencyjne wydawnictw na wykorzystanie rysunków. Doktorantka jest współautorem 8 oryginalnych publikacji naukowych wydanych w dobrych i bardzo dobrych czasopismach (np. *Electrochimica Acta*) oraz jednego zgłoszenia patentowego w UPRP. Wykazana aktywność stażowa oraz na konferencjach krajowych i międzynarodowych jest znacząca. Doktorantka brała udział w realizacji 3 projektów naukowych finansowanych ze środków NAWA (1) i NCBR (2) oraz ponadto jest beneficjentem grantu „One-year Research Grant”, finansowanego ze środków Niemieckiej Agencji Wymiany Akademickiej (DAAD), w ramach którego przygotowano (w części) recenzowaną rozprawę.

Wprowadzenie literaturowe liczące 46 stron składa się z trzech rozdziałów. W pierwszym rozdziale Doktorantka omówiła budowę i zasadę działania ogniwa litowo-jonowego oraz stosowane komponenty i materiały, w tym te wykorzystywane w ogniwach komercyjnych. Rozdział drugi dotyczy procesu starzenia komponentów ogniwa i wpływu warunków eksploatacyjnych na jego żywotność. W swoim przeglądzie szczególnie nacisk położyła na wskazanie możliwych mechanizmów degradacji wybranych materiałów elektrodowych (katodowych i anodowych) i najczęściej stosowanych elektrolitów z uwzględnieniem ich wzajemnej interakcji oraz na wpływ produktów degradacji na korozję dodatnich kolektorów prądowych. W ostatnim rozdziale wprowadzenia literaturowego Doktorantka zwięźle

Wydział Chemii

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



przedstawiła sposoby zapobiegania korozji kolektora prądowego. W ocenie recenzenta część poświęcona przeglądowi literaturowemu została przygotowana starannie i dobrze wprowadza czytelnika w przedmiot badawczy rozprawy, pozwala zrozumieć istotę problematyki starzenia ogniw i korozji kolektorów prądowych, co stanowi bardzo dobre tło dla kolejnej części, w której przedstawiony został cel pracy, tj. określenie wpływu korozji kolektora prądowego na funkcjonowanie dodatniej elektrody wykonanej z modyfikowanego warstwowego tlenku $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622). Celami pośrednimi pracy było (i) zastosowanie i weryfikacja statystycznej metody planowania eksperymentu metodą Taguchi, (ii) wytypowanie warunków prowadzenia eksperymentów starzeniowych i korozyjnych oraz (iii) preparatyka modyfikowanych materiałów NMC622 metodą zol-żel ze spontanicznym zapłonem.

Część doświadczalna pracy, licząca 99 stron, składa się z 9 rozdziałów. W dwóch pierwszych rozdziałach Doktorantka przybliży zasady planowania eksperymentu i doboru parametrów procesu z wykorzystaniem metody Taguchi. Metoda ta, w przypadku procesów zależnych od wielu zmiennych (parametrów) pozwala na redukcję ilości niezbędnych eksperymentów bez konieczności badania wszystkich możliwych kombinacji parametrów zmiennych. Metoda, oparta na statystyce, zwykle stosowana jest do optymalizacji produktu i analizie niezawodności w procesach technologicznych, tj. układach o zdefiniowanych sekwencjach operacji i procesów jednostkowych. W wyniku jej działania uzyskuje się bezwymiarową wartość (cechę) odzwierciedlającą czułość, zależność parametryczną procesu. Zastosowanie tej metody do badań procesów starzeniowych i korozyjnych elektrody dodatniej w ogniwie Li-ion, w mojej opinii, należy uznać za nowatorskie i odważne, biorąc pod uwagę złożoność fizykochemii elektrody oraz jej naturalną zmienność w czasie. Przeprowadzona przez Doktorantkę analiza czynników wpływających na zjawisko korozji kolektora prądowego pozwoliła na optymalny wybór tablicy ortogonalnej eksperymentu w typie L9 (9 sekwencji eksperymentu), gdzie parametrami zmiennymi były temperatura (25,

ul. Gronostajowa 2

30-387 Kraków

tel. +48 12 686 26 00

fax +48 12 686 27 50

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl



35 i 45°C), kompozycja elektrolitu EC:DEC (1:1, 1:2, 1:4) oraz sól elektrolitu (LiPF₆, LiBOB, LiTFSI). W celu weryfikacji rezultatów uzyskanych z metody Taguchi, Doktorantka przeprowadziła klasyczną sekwencję 27 eksperymentów zmieniając każdorazowo tylko jeden z parametrów. W tym miejscu na uwagę zasługuje fakt, iż pomiary temperaturowe ogniów, jak na naukowca doświadczalnika przystało, wykonano w komorze klimatycznej współprojektowanej przez Doktorantkę. Rozdział 3 części doświadczalnej obejmuje syntetyczne zestawienie zastosowanych odczynników i materiałów, zaś w Rozdziale 4 omówiono metodykę przeprowadzonych badań fizykochemicznych i morfologicznych oraz elektrochemicznych, do której nie mam zastrzeżeń. Na wstępie badań Doktorantka scharakteryzowała (Rozdział 5) morfologię podłoża elektrod, tj. folii aluminiowej. W Rozdziale 6 części doświadczalnej zaprezentowane zostały wyniki stało- i zmiennoprądowych badań elektrochemicznych aluminiowego kolektora prądowego dla sekwencji eksperymentów wg. metody Taguchi, które komplementarnie uzupełniono badaniami morfologii próbek po przeprowadzonych eksperymentach elektrochemicznych. W wyniku przeprowadzonych badań i analizy statystycznej rezultatów wg. metody Taguchi, określono czułość parametryczną kolektora aluminiowego na proces korozji: wykazano, że najistotniejszym czynnikiem jest rodzaj zastosowanej soli litu, zaś wpływ kompozycji rozpuszczalników w elektrolicie i temperatura są porównywalne i mają drugorzędne znaczenie. Co ważne, w tej metodzie nie ma możliwości wskazania najlepszej (optymalnej) kombinacji parametrów, tylko intensywność wpływu danego czynnika na przebieg procesu. Weryfikację rezultatów uzyskanych z metody Taguchi przeprowadzono w Rozdziale 7 recenzowanej rozprawy, na drodze klasycznej kombinacji zmian jednego parametru stosując analogiczną metodologię badawczą. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów i statystycznej analizie rezultatów potwierdzono skuteczność zastosowania metody Taguchi do badań procesów degradacji – uzyskano tożsame wnioski. Jednakże, co ważne, jak wykazano klasyczna metoda badań pozwoliła, oprócz jakościowego



opisu wpływu danego czynnika, wskazać także jego ilościową zależność na przebiegu procesu korozji aluminiowego kolektora prądowego. W opinii Recenzenta, uzyskane rezultaty wskazują, że dla zdefiniowanego układu elektrochemicznego wraz z odpowiednio dobranymi parametrami intensywnymi, zastosowana w rozprawie metodologia wykorzystująca metodę Taguchi, może zostać skutecznie wykorzystane jako narzędzie w pracach rozwojowych w zakresie badań ogniw litowo-jonowych, w tym procesów ich degradacji.

W Rozdziale 8 części doświadczanej przedstawiono preparatykę modyfikowanych warstwowych tlenków klasy NMC622, tj. materiałów o wysokiej zawartości niklu skutkującej korzystnym rozszerzeniem zakresu użytkowego napięć, ale jednocześnie zwiększających potencjał korozyjny kolektorów prądowych. Z kolei przeprowadzone modyfikacje chemiczne (podstawienie) tytanem, magnezem lub glinem miały na celu poprawę stabilności cyklicznej materiału. Jako referencję zastosowano komercyjny materiał NMC622 firmy BASF. Procedura syntezy modyfikowanych materiałów NMC622 i późniejsza ich charakterystyka nie budzi wątpliwości. Jednakże w preparatyce jako surowce stosowano hydraty soli, zaś brak informacji o ich standaryzacji nasuwa pytanie o dokładną stechiometrię procesu, która jest kluczowa dla subtelnych właściwości elektrochemicznych. W opinii Recenzenta, precyzja przeprowadzonych prac uwidoczniła w wynikach badań, pozwala ująć brak standaryzacji substratów jako błąd systematyczny w serii. Z otrzymanych materiałów przygotowano elektrody na foliach aluminiowych deponując kompozycję materiału aktywnego z lepiszczem pVDF i sadzą jako dodatkiem przewodzącym. Niestety w pracy brak jest informacji dotyczącej istotnego dla integralności elektrody etapu prasowania, który zwiększa gęstość elektrody oraz poprawia adhezję do kolektora jednocześnie ograniczając pasożytnicze procesy korozyjne ekspozowanej powierzchni kolektora.

W toku przeprowadzonych badań, ujętych w podsumowaniu wykazano, że sól przewodząca ma kluczowy wpływ na mechanizm korozji/starzenia kolektora prądowego elektrody dodatniej. Jednakże równie istotny jest dobór soli elektrolitu i kompozycji rozpuszczalników



elektrolitu, który musi odbywać się na zasadzie umiaru technologicznego, co dotyczy również kompozycji stosowanych soli dla zapewnienia właściwości inhibitujących korozję (LiBOB) i odtwarzających warstwę ochronną (LiPF₆).

Na uwagę zasługuje bardzo staranna redakcja niniejszej dysertacji, ale rolą Recenzenta jest także wskazanie błędów, jak np. oczywista omyłka semantyczna na str. 61, pierwsze wypunktowanie do równania (32). Oczywiście jest, że powyższa uwaga jak i inne uwagi natury polemicznej w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę przedmiotowej pracy.

Podsumowując, uważam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Gabryelczyk jest w pełni oryginalna, przedstawia wysoki poziom merytoryczny i wnosi istotne elementy nowości naukowej, tym samym całkowicie spełnia warunki i wymagania stawiane pracom doktorskim, określone w art. 13 ust. 1. Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto mając na uwadze aplikacyjny i badawczy charakter pracy, staranność jej przygotowania, zakres wykorzystanych metod badawczych, wnosząc o wyróżnienie ocenianej rozprawy doktorskiej.

dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ

Kraków, 17-06-2021 r.