



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel.: (+) 48-22-822-02 11int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96

Warszawa, 05.02.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej **magister inż. Anny Bitner-Michalskiej**
pt. "*Badania nad optymalizacją elektrolitów opartych na imidazolowych solach sodowych pod kątem zastosowania w bateriach sodowo-jonowych*"
"*Studies on optimization of imidazolate sodium salts based electrolytes for sodium-ion battery applications*"
Promotor pracy: **Dr hab. inż. Marek Marcinek**

Rozprawa doktorska magister inż. Anny Bitner-Michalskiej wykonana pod kierunkiem dra hab. inż. Marka Marcinka, dotyczy badań zmierzających do opracowania i zrozumienia funkcjonowania nowych elektrolitów i materiałów anodowych w akumulatorach sodowo – jonowych. Ogniwa litowo-jonowe odgrywają kluczową rolę w rozwoju wielu gałęzi gospodarki m.in. w przemyśle elektronicznym i motoryzacyjnym. Pomimo intensywnych badań nad tego typu ogniwami prowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu pozostało wiele problemów do rozwiązania. Jednym z nich jest wysoka cena litu i ograniczona dostępność do jego złóż lub ich brak np. w Europie. W związku z tym w wielu ośrodkach badawczych podjęto prace nad konstrukcją ogniw sodowo-jonowych. Problematyka podjęta w ramach pracy doktorskiej jest bardzo ważna i jest związana z udoskonaleniem ogniw sodowo-jonowych., które mają w przyszłości zastąpić w przyszłości ogniwa litowo-jonowe. Pomimo intensywnych badań nad tego typu bateriami prowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu ciągle jest wiele problemów do rozwiązania, do których należy m.in. poszukiwanie nowych odpowiednich elektrolitów ciekłych i stałych oraz bardziej wydajnych materiałów elektrodowych. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska znakomicie mieści się tematycznie w tym nurcie i jest ważna ze względów poznawczych jak i również praktycznych. Uważam, że podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna i powinna być kontynuowana. Badania nad ogniwami litowymi i sodowymi są od pewnego czasu prowadzone na wysokim poziomie w Zespole Profesora Marka Marcinka.

Rozprawa została przedłożona w formie 5 opracionych publikacji, tematycznie związanych z tytułem rozprawy. We wszystkich tych pracach doktorantka jest współautorką. W trzech z nich jest ono pierwszym autorem. Z oświadczeń współautorów wynika, że udział doktorantki w załączonych artykułach jest znaczny i znakomicie „pokrywa” się z wymaganiami dotyczącymi rozprawy doktorskiej. Załączone publikacje zostały zamieszczone w bardzo dobrych czasopismach z listy filadelfijskiej o IF pomiędzy 2,5 a 9,4. Zestaw publikacji został poprzedzony krótkim na 34 strony opisem zawierającym uzasadnienie celowości prowadzenia badań objętych tematyką rozprawy, krótkiej charakterystyki badanych materiałów oraz ich preparatyki, omówienia stosowanych technik i metod pomiarowych, krótkich streszczeń załączonych publikacji oraz krótkiego podsumowania z wymienieniem głównych osiągnięć pracy. W opisie w sumie znajduje się 14 rysunków oraz 3 tabele. Spis literatury zawiera 80 pozycji

Brakuje nadania numeru tabeli na stronie 26.. Brakuje mi w spisie literatury patentów oraz „linków” internetowych, do których można odnieść nowatorskie badania opisywanych materiałów.

Do rozprawy został dołączony przebieg kariery zawodowej (CV) doktorantki oraz cały dorobek naukowy.

W części teoretyczno-literaturowej doktorantka, omówiła pokrótce zasadę działania, podział oraz obecny stan wiedzy dotyczący ogniw sodowych wraz z stosowanymi w nich materiałami. Magister Anna Bitner-Michalska porównała także właściwości ogniw sodowo-litowych z ogniwami litowo-jonowymi. Stwierdzam, że część literaturowa rozprawy została opracowana przez doktorantkę merytorycznie dobrze. Na podstawie kompetentnie przedstawionego materiału widać, że mgr inż. Anna Bitner-Michalska jest w tematyce ogniw litowych oraz sodowych mocno zaangażowana. Podsumowując część literaturową rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są uzupełnieniem artykułów stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Są one niezbędne do opisanego wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, a więc stanowią integralną część rozprawy.

Część publikacyjną rozprawy otwiera artykuł nr 1 (*Solid State Ionics* 276 (2015), 107-126, $IF=2,6$), który jest pracą przeglądową dotyczącą elektrolitów stosowanych w ogniwach litowo-jonowych. W pracy tej opisano wiele typów elektrolitów o różnych składach, formach oraz stanach skupienia. Omówiono główne trendy rozwoju tego ważnego składnika akumulatorów litowo-jonowych polegającymi na m.in. na nowych kompozytach oraz modyfikacji ich składników. Opisane zostały także główne koncepcje w nowo opracowywanych elektrolitach. Ważniejsze elektrolity, z uwzględnieniem ich „klas”, zostały przedstawione w tabeli będąca w publikacji tabelą 4.

W publikacji nr 2 (*Chemistry of Materials* (2014)4908-4914, $IF=9,4$) zostały scharakteryzowane imidazolowe sole sodowe z grupami cyjanowymi NaDTI i NaPDI zsyntetyzowane jako analog do wcześniej już stosowanych soli w ogniwach litowych. Z tych soli został sporządzony elektrolit na bazie węgla propylenu (PC). Właściwości tego elektrolitu pod względem przydatności do ogniw sodowo-jonowych zostały zbadane z pomocą spektroskopii impedancyjnej, woltoamperometrii cyklicznej oraz wiskozymetrii. Otrzymane elektrolity przejawiały bardzo dobre przewodnictwo jonowe oraz dobrą stabilność elektrochemiczną w szerokim zakresie potencjałów. Sole te okazały się bardzo dobrym materiałem jako składnik elektrolitu do zastosowania w ogniwach sodowo-jonowych.

W publikacji nr 3 (*Electrochimica Acta*, w druku (2016), $IF=4,7$) zostały przedstawione wyniki dalszych badań nad składami elektrolitów zawierających sole sodowe NaDTI i NaPDI w celu poprawy ich właściwości w aspekcie zastosowania ich w ogniwie m.in. dotyczy to wytworzenia na /w elektrodach bardziej stabilnej warstwy SEI. W celu poprawy właściwości elektrolitu zastosowano mieszaniny konwencjonalnych rozpuszczalników EC/PC, EC/DME, EC/PC/DMC. Wyniki zostały przedstawione w Tabeli 1 (z publikacji). Badane sole w mieszanych rozpuszczalnikach przedstawiały bardzo dobrą stabilność i przewodnictwo jonowe oraz wykazywały kompatybilność z materiałami katodowymi. Rezultaty tej pracy udowodniły, że badane elektrolity z powodzeniem mogą być stosowane w ogniwach sodowo-jonowych.

W publikacji nr 4 (*Electrochimica Acta*, 210 (2015) 395-400, $IF=4,7$) został po raz pierwszy opisany proces otrzymywania materiału anodowego Sb_xO_y/C za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej za pomocą plazmy pod zmniejszonym ciśnieniem – MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition). Nowe materiały zostały zbadane za pomocą spektroskopii ramanowskiej i rentgenowskiej oraz technik TEM i SEM. Otrzymane materiały zawierające tlenki antymonu wraz węglem wykazują dobre pojemności oraz niezłą odporność na cykle ładowania- rozładowania. Potwierdzona została wcześniejsza koncepcja,

że przy zastosowaniu elektrolitu na bazie badanych soli może być on stosowany z powodzeniem zarówno w ogniwach sodowych jak i również w litowych.

Publikacja nr 5 (*Scientific Reports, w druku (2016), IF=5,2*) została poświęcona badaniom związków NaTIM, NaTCP i NaPCPI nieposiadających w swojej strukturze fluoru, dedykowanych do polimerowych elektrolitów opartych na politlenku etylenu (PEO). W pracy tej przedstawiono ich syntezę oraz zbadano takie właściwości jak stabilność termiczna, przewodnictwo jonowe oraz trwałość w szerokim zakresie stosowanego napięcia. Uzyskane rezultaty wykazały pełną przydatność badanych związków do ich zastosowaniu w elektrolitach ogniw sodowych.

Podsumowując doktorantka w ramach swojej rozprawy doktorskiej zastosowała, zbadała i zoptymalizowała w układach elektrolitycznych pięć nowych soli sodowych przeznaczonych do baterii sodowych. Otrzymane elektrolity zarówno ciekłe jak i polimerowe wykazały dobre właściwości przewodzące oraz okazały się stabilnymi w szerokim zakresie potencjałów. Elektrolity oparte na nowych solach wykazały kompatybilność z materiałami katodowymi zawierającymi związki kobaltu i anodowymi opartymi na tlenkach antymonu. Otrzymane wyniki są przedmiotem pięciu publikacji, dodatkowo trzy sole są przedmiotem dwóch zgłoszeń patentowych.

Uważam, że w celu pełniejszej dokumentacji doktoratu zgłoszenia patentowe powinny być podobnie jak publikacje również załączone do rozprawy doktorskiej.

Podsumowując praca została napisana poprawnie, dobrze opracowana edytorsko i graficznie. Nie znalazłem w pracy istotnych większych usterek, a powyższe uwagi nie mają wpływu na moją pozytywną opinię o pracy.

Nie wiem jakie są przepisy edytorskie na Politechnice Warszawskiej, ale nie bardzo rozumiem nieumieszczenia w pracy na stronie tytułowej nazwiska promotora rozprawy. Gdybym nie znał Zespołu Pana Profesora Marka Marcinka miałbym duże kłopoty z ustaleniem osoby prowadzącej i odpowiedzialnej za realizację doktoratu.

Reasumując mgr inż. Anna Bitner-Michalska przedstawiła bardzo wartościową, stanowiącą całość pracę, w której teoria i eksperyment wynikające z badań podstawowych mają szansę być aplikowane w ogniwach sodowych. Ponadto dużą zaletą pracy jest zastosowanie w eksperymencie wielu uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów. Daje to świadectwo o doświadczeniu i dużym zaangażowaniu doktoranta w badanej tematyce. O oryginalności wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w 5 artykułach zamieszczonych w bardzo dobrych i dobrych czasopismach naukowych jak np. *Chemistry of Materials* czy *Electrochimica Acta*, oraz w dwóch zgłoszeniach patentowych. Należy też podkreślić, że mgr inż. Anna Bitner-Michalska jest w sumie autorką 12 publikacji i przebywała na trzech kilkumiesięcznych stażach zagranicznych w znakomitych ośrodkach naukowych prowadzonych przez autorytety w dziedzinie ogniw litowych i sodowych (prof. prof. M. Armand, S.Panero, K.Edstrom). Mgr inż. Anna Bitner-Michalska przedstawiła się jako doświadczona eksperymentatorka, umiejąca wybrać odpowiednią metodę badawczą, zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Chciałbym też dodać, że szerokie spektrum zastosowanych technik pomiarowych świadczy nie tylko o wszechstronności eksperymentatora i jego solidnym przygotowaniu do pracy w nowoczesnym laboratorium, ale także o wysokim poziomie naukowym Pracowni, w której doktorant wykonywał swoje eksperymenty.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr inż. Anna Bitner-Michalskiej w pełni spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych. Wnioskuje do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Anna Bitner-Michalskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę, że rezultaty zawarte w recenzowanej rozprawie są bardzo wartościowe oraz innowacyjne, występuję o **wyróżnienie pracy**. Uzyskane rezultaty w ramach rozprawy doktorskiej dotyczą nowych elektrolitów oraz materiałów elektrodowych mających zastosowanie w ogniwach sodowo-jonowych i stanowią znaczny wkład w światowe badania nad rozwojem akumulatorów sodowych. O naukowej wartości pracy świadczy opublikowanie wyników w 5 artykułach naukowych umieszczonych w bardzo dobrych czasopismach o międzynarodowym obiegu ($IF \approx 27$) oraz dwóch zgłoszeniach patentowych. Pomimo, że są to prace zespołowe, mgr inż. Anna Bitner-Michalska w 3 z nich jest autorem na pierwszym miejscu. Świadczy to o dużym wkładzie naukowo-eksperymentalnym doktoranta w te artykuły. W sumie mgr inż. Anna Bitner-Michalska jest współautorką 12 bardzo dobrych publikacji ($IF \approx 53$) i prezentowała swoje osiągnięcia na prawie trzydziestu konferencjach naukowych w większości o międzynarodowym zasięgu. Na kilku z tych konferencji mgr inż. Anna Bitner-Michalska przedstawiała swoje wyniki na wystąpieniach ustnych. Ponadto mgr inż. Anna Bitner-Michalska odbyła kilkumiesięczne staże zagraniczne w bardzo dobrych ośrodkach naukowych

