



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

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

Wydział Chemii

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pana mgr. inż. Michała Rybskiego
pt. „Badania teoretyczne struktury elektronowej i zjawisk
elektrochemicznych w materiałach na baterie jonowe”

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Michała Rybskiego pod w/w tytułem została przygotowana w Katedrze Fizyki Materii Skondensowanej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej na Akademii Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem Pana prof. dr. hab. inż. Janusza Toboły.

Recenzowana dysertacja dotyczy badań teoretycznych wybranych tlenkowych materiałów katodowych do ogniw litowo-jonowych lub sodowo-jonowych oraz ich korelacji z danymi eksperymentalnymi. Podjęta w rozprawie tematyka jest bezdyskusyjnie bardzo aktualna i doskonale wpisuje się nie tylko w światowe trendy badawcze, ale także w wyścig technologiczny w obszarze elektrochemicznych magazynów energii. Jak pokazują ostatnie analizy (m.in. Benchmark Mineral Intelligence, Roland Berger), dotyczące prognozy rozwoju rynku magazynów energii litowo-jonowych (Li-ion, LIB) i sodowo-jonowych (Na-ion, SIB), zapotrzebowanie w roku 2030 przekroczy poziom 5 TWh/rok, co jednak należy traktować jako wartość minimalną, bo jak dotąd wszystkie historyczne prognozy dotyczące tego rynku były bardzo niedoszacowane. Obecna produkcja

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



LIB szacowana na koniec roku 2023 zbliża się do poziomu 1 TWh/rok, czyli prognozowany wzrost rynku w czasie 7 lat będzie co najmniej 5-cio krotny. Ten bardzo dynamiczny wzrost rynku akumulatorów litowo-jonowych oraz sodowo-jonowych (NIB) jest związany z upowszechnianiem się pojazdów elektrycznych (EV) oraz zachodzącą, konieczną, globalną transformacją energetyczną w kierunku zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (OZE). Niewątpliwie magazyny energii oparte na akumulatorach LIB i SIB będą pełnić kluczową rolę w systemach elektroenergetycznych wykorzystujących niestabilne OZE, zapewniając wymagane buforowanie energii i bilansowanie mocy. Tak istotne funkcje magazynu energii (akumulatora), wpływające na bezpieczeństwo energetyczne systemu elektroenergetycznego, zależą przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych zastosowanych w ogniwach materiałów aktywnych (katodowych i anodowych). Parametry funkcjonalne (energia, napięcie, żywotność) ogniwa LIB/SIB są determinowane przez właściwości materiału katodowego, w tym jego stabilność i reaktywność, które wprost zależą od jego struktury elektronowej. W toku procesu interkalacji/deinterkalacji (praca ogniwa) dochodzi do ciągłych, cyklicznych zmian struktury elektronowej materiału katodowego i tym samym zmian stabilności i reaktywności materiału. Prowadzi to do stopniowej degradacji materiału katodowego i w efekcie do obniżenia parametrów użytkowych ogniwa, co jest procesem całkowicie naturalnym. Wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości elektrochemicznych materiału katodowego wymaga ich powiązania ze strukturą elektronową materiału, co jest przedmiotem recenzowanej dysertacji. Należy podkreślić, że możliwość korelacji obserwowanych zmian właściwości elektrochemicznych materiału katodowego ze zmianami struktury elektronowej tego materiału otwiera nowe możliwości w obszarze projektowania i optymalizacji materiałów funkcjonalnych dla ogniw LIB i SIB.

Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana w języku polskim, w formie klasycznej monografii liczącej 105 stron, zawierającej 62 rysunki i 10 tabel, podzielonej na 9 rozdziałów i



zakończoną indeksem rysunków, tabel oraz listą cytowanej literatury (124 pozycje). Pracę uzupełnia lista publikacji naukowych (6) i wystąpień konferencyjnych (8) Doktoranta. Co ważne, wyniki dyskutowane w rozprawie doktorskiej zostały już opublikowane w 6 oryginalnych publikacjach naukowych, które ukazały się w latach 2017-2023 w dobrych i bardzo dobrych czasopismach branżowych.

Praca rozpoczyna się wstępem/streszczeniem zawierającym wskazanie motywacji i celu pracy. W części literaturowej w rozdziałach 2-4 Doktorant zawarł zwięzłe omówienie stosowanych systemów magazynowania energii ze szczególnym uwzględnieniem magazynowania elektrochemicznego w ogniwach Li-ion i Na-ion. Przedstawione zostały ich budowa, zasada działania i stosowane materiały oraz omówione zostały procesy zachodzące w materiałach elektrodowych podczas pracy ogniwa. Co ważne, Autor omówił zarówno termodynamiczny model procesu interkalacji, wskazując na jego ograniczenia, jak i elektronowy model interkalacji, który koreluje funkcje gęstości stanów elektronowych materiału katodowego ze zmianami potencjału chemicznego elektronów przy poziomie Fermiego i obserwowanymi zmianami potencjału na krzywej rozładowania ogniwa. Rozdziały 5 i 6 zawierają zwięzłe omówienia zastosowanych w pracy metod obliczeniowych, teorii funkcjonału gęstości DFT w przybliżeniu lokalnej gęstości oraz kwantowej teorii wielokrotnego rozpraszania i metody KKR-CPA. W części eksperymentalnej pracy w rozdziałach 7 i 8 zawarto rezultaty obliczeń *ab initio*, które były korelowane z wynikami eksperymentalnymi uzyskanymi w ogniwach testowych w ramach współpracy z KEW WEiP AGH. Jako obiekt badań zostały wybrane formy litowe lub sodowe mieszanych tlenków metali przejściowych o strukturze warstwowej. Ten rodzaj materiałów katodowych (materiały klasy NMC) stanowi obecnie 60% rynku ogniw Li-ion. Ostatnią część pracy stanowią rzeczowe podsumowanie oraz wnioski końcowe (rozdział 9).

Oceniając uzyskane w dysertacji rezultaty w zakresie badań struktury elektronowej i właściwości fizycznych wybranych układów katodowych do ogniw Li-ion i Na-ion należy podkreślić udaną korelację



uzyskanych wyników obliczeń teoretycznych ze zmierzonymi właściwościami elektrochemicznymi, transportowymi i strukturalnymi. Uważam to za bardzo duże osiągnięcie, gdyż materiały katodowe z grupy warstwowych tlenków NMC są silnie zdefektowane, wykazują także niestechiometrię tlenową, co jest źródłem ich niestabilności przy wysokich stopniach naładowania ogniwa, zaś w toku procesu interkalacji następuje zmiana obsadzeń pozycji (zmiana stężenia) Li lub Na. Stanowi to istotne wyzwanie dla określenia reprezentatywnych założeń dla wykonywanych obliczeń. Z całą pewnością, zaproponowane w recenzowanej pracy podejście do interpretacji doświadczalnych charakterystyk elektrochemicznych materiałów katodowych w oparciu o uzyskane obliczenia *ab initio*, może stanowić narzędzie do projektowania nowych efektywnych materiałów, a także do wyjaśnienia obserwowanych charakterystyk materiałów i optymalizacji ich właściwości. Uważam to za szczególnie istotne w aspekcie bezpieczeństwa operacyjnego i trwałości ogniw, gdyż daje możliwość predykcji zmian strukturalnych materiału katodowego, tak jak wykazano to w pracy dla układu N55M10C35 ($\text{Li}_x\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{0,35}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$).

Na uwagę zasługuje bardzo staranna redakcja niniejszej dysertacji, ale rolą Recenzenta jest także wskazanie błędów, jak np. niepoprawnie zastosowany termin „widmo” XRD w podpisach rysunków na stronach 52 i 66 oraz w końcowym spisie rysunków. Dyfraktogram XRD ma charakter rozkładu dyskretnego intensywności refleksów w funkcji kąta 2Θ , czyli jest obrazem, a nie widmem – rozkładem ciągłym w funkcji energii. Oczywiście jest, że powyższa uwaga w żaden sposób nie wpływa na moją bardzo wysoką ocenę przedmiotowej pracy.

Podsumowując, uważam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Michała Rybskiego stanowi w pełni oryginalne osiągnięcie, przedstawia bardzo 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 przedkładam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto mając na uwadze bardzo wysoki poziom merytoryczny pracy i jej wielowątkowość, wskazujący na biegłe posługiwanie się zarówno warsztatem metod obliczeniowych jak i badań elektrochemicznych oraz istotny charakter aplikacyjny uzyskanych rezultatów w zakresie projektowania i optymalizacji materiałów funkcjonalnych dla technologii efektywnego magazynowania energii, składam wniosek do Rady Dyscypliny Fizyczne AGH o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Michała Rybskiego.

Uzasadniając powyższy wniosek w szczególności chciałbym zwrócić uwagę na wielowątkowość i aplikacyjny charakter badań mgr. inż. Michała Rybskiego, które jako badania teoretyczne z natury rzeczy mają przede wszystkim aspekt badań podstawowych. Prezentowany bardzo wysoki poziom naukowy dysertacji ma także swoje odzwierciedlenie w ponadprzeciętnych parametrach naukowych Doktoranta. Na dzień złożenia dokumentów był współautorem 6 interdyscyplinarnych publikacji indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports*. Wskazuje to na jego wszechstronność oraz, jak na etap kariery naukowej, wysoką dojrzałość naukową.

dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ

Kraków, 15-12-2023 r.

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