

Poznań, 27.11.2023

Dr hab. Maria Pugaczowa-Michalska
Instytut Fizyki Molekularnej PAN

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

Przedstawiona do recenzji Rozprawa doktorska pana magistra Michała Rybskiego poświęcona jest bardzo ważnym materiałom, które znajdują zastosowanie w ogniwach litowo-jonowych oraz sodowo-jonowych. Ogniwa tego typu wyróżniają się cechami, które sprawiają, iż mają znaczący udział w komercyjnych zastosowaniach baterii i akumulatorów elektrochemicznych. Z tych względów temat rozprawy można uznać za bardzo aktualny i ważny z punktu widzenia ewentualnych aplikacji. Rozprawa została przygotowana na Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej pod opieką promotora prof. dr hab. inż. Janusza Toboły.

Praca składa się z dziewięciu zasadniczych części (str. 9-91), załącznika A (str.92), spisu Rysunków i Tabel oraz literatury (124 pozycji).

W Rozdziale 1 **Doktorant** jako główny cel pracy wyznacza „teoretyczne badania wybranych układów katodowych baterii Li-jonowych i Na-jonowych należących do rodziny tlenków metali przejściowych w oparciu o obliczenia z wykorzystaniem zaawansowanych metod elektrodynamiki kwantowej.” W moim odczuciu cel pracy doktorskiej powinien być sformułowany inaczej - wskazywać jaki problem naukowy lub jakie zagadnienie dotyczące aplikacyjnego potencjału wybranych materiałów będą rozwiązywane w trakcie podejmowanych przez Doktoranta badań. Jako podstawowe narzędzie **Autor** wybrał metodę funkcji Greena KKR (J. Korringi, W. Kohna i N. Rostokera), która jest jedną z wielu metod stosowanych w ramach Teorii Funkcjonału Gęstości (DFT – Density Functional Theory). Ze względu na specyfikę badanych układów (nieporządek, liczba podstawników) w ramach metody KKR rozsądnie zostało wybrane przybliżenie koherentnego potencjału lub inaczej CPA (coherent potential approximation). Przedstawione w rozprawie wyniki teoretyczne obliczeń struktury elektronowej dużej grupy materiałów Li-jonowych i Na-jonowych są ściśle powiązane z badaniami eksperymentalnymi prowadzonymi na Wydziale Energetyki i Paliw AGH w grupie kierowanej przez panią prof. dr hab. inż. Janinę Molendę. Wskazują na to zamieszczone w Rozprawie liczne porównania rezultatów uzyskanych przez mgr. M. Rybskiego z wynikami doświadczeń otrzymanych w grupie z WEiP AGH.

Rozdziały 2, 3 i 4 Rozprawy pełnią rolę wprowadzenia do tematyki baterii litowo-jonowych i sodowo-jonowych. Doktorant relacjonuje zaczerpnięte z literatury interesujące fakty i statystyki odnoszące się do magazynowania energii, dane dotyczące parametrów obecnie używanych systemów magazynowania energii, rodzaje akumulatorów elektrochemicznych jak również omawia rozwój technologii baterii Li-jonowych i Na-jonowych. Z budową i zasadą działania wyżej wymienionych ogniw elektrochemicznych można zapoznać się w rozdziale 3. Scharakteryzowano kilka ważnych z punktu widzenia żywotności ogniw procesów: 1) reakcję konwersji chemicznej, która zachodzi na katodach, 2) proces stopowania, zachodzący w trakcie ładowania-rozładowania ogniwa, 3) proces interkalacji/deinterkalacji. Opisany w podrozdziale 3.4 *termodynamiczny model* procesu interkalacji, zaproponowany przez Nagelberga i Worrella (J. Sol. State Chem. 38, (1981)) ma kilka ograniczeń. Między innymi Doktorant zaznacza, że model „zawodzi np. przy opisie pracy ogniw o schodkowych krzywych ładowania/rozładowywania”. Adekwatny do opisu ogniw z taką charakterystyką ładowania/rozładowywania jest *elektronowy model* interkalacji (rozdział 4). Doktorant podkreśla, że „zmiany SEM (czyli siły elektromotorycznej ogniwa) są skorelowane ze zmianami elektronowego potencjału chemicznego, co w rezultacie łączy się z funkcją gęstości stanów elektronowych (DOS - density of state) materiału katodowego.” Powyższy opis został zaopatrzony w rysunek 11 zaczerpnięty z pracy J. Molenda et al., PCCP 16 (2014) 14845, i służy do demonstracji na czym polega taka korelacja.

W następnej części Rozprawy (rozdział 5 - **Struktura elektronowa w fizyce ciała stałego**) Autor przedstawia w sekcji 5.1 **Teorię funkcjonału gęstości**. Podstawę tej teorii stanowią dwa twierdzenia sformułowane i dowiedzione przez P. Hohenberga i W. Kohna w 1964 roku, oraz równania Kohna-Shama (1965 r.). W opisie równań Kohna-Shama (sekcja 5.2) znalazło się kilka niedopatrzeń. Przykładowo w formule (19) pojawił się czwarty wyraz (po prawej stronie), który nie jest nigdzie opisany i właściwie można tylko domyślać się co oznacza. W relacjach matematycznych (21) i w (23) w zapisie całki brakują zmiennej po której przebiegać powinno całkowanie. Po zdefiniowaniu wszystkich równań, stanowiących tak zwany układ równań Kohna-Shama, naturalną kolejną rzeczą jest opis przybliżenia stosowanego do potencjału wymiennie-korelacyjnego. Doktorant w następnym punkcie krótko opisuje przybliżenie lokalnej gęstości (LDA – local density approximation), zwracając uwagę na problemy, przy rozwiązywaniu których stosowanie LDA skutkuje tym, iż z jednej strony otrzymywane są wartości przeszacowane (jak energia kohezji), z drugiej natomiast pojawia się niedoszacowanie (jak wartość przerwy energetycznej w półprzewodnikach). W ostatnim zdaniu w tej sekcji 5.3 Autor wymienia jedynie kilka innych przybliżeń dla potencjału wymiennie-korelacyjnego, które są obecnie stosowane w literaturze i pomocne przy rozwiązywaniu zadań związanych chociażby z układami silnie skorelowanymi. Jednym z takich podejść jest LDA+U, zastosowane przez Doktoranta do badania struktury elektronowej jednego z układów (wyniki

w rozdziale 8). Wydaje się, iż z tego względu podejście LDA+U zasługiwałoby jednak na szersze omówienie. Szczególnie istotne byłoby wyjaśnienie na jakich założeniach bazuje podejście LDA+U stosowane z poziomu DFT oraz w jakich obszarach należy spodziewać się poprawy wyników w porównaniu z LDA itd. Należałoby również wspomnieć o potencjale gradientowym (GGA) i opisać różnice pomiędzy LDA a GGA, skoro jedna z form takiego potencjału gradientowego została również zastosowana przez Doktoranta w jego badaniach. Brak opisu tych dwóch podejść do zagadnienia wymiany i korelacji rzutuje na kompletność opisu metod wykorzystywanych w pracy.

Na następnych stronach rozprawy (rozdział 6) wyjaśniane są **Podstawy fizyczne metody KKR-CPA**. Metoda KKR (od nazwisk: Korringa-Kohn-Rostoker) opiera się na teorii rozpraszania wielokrotnego (Multiple Scattering Theory – MST), która jest bardzo efektywną techniką obliczania własności elektronowych układów z wieloma atomami. Wiodącą rolę odgrywa tu formalizm funkcji Greena. W logicznej kolejności Autor w swojej Rozprawie wyjaśnia czym są funkcje Greena, definiuje graniczne operatory Greena G^+ i G^- w przestrzeni położenia, następnie zważając na fakt, że ww. graniczne operatory są swoimi wzajemnymi sprzężeniami zespolonymi zapisuje relację (42). Zależność ta wskazuje na związek części urojonej funkcji Greena ($\text{Im}G^+$) z nieciągłością, powstającą podczas przejścia przez oś rzeczywistą na płaszczyźnie zespolonej. We wzorze (42) brakuje liczby i , która jak sądzę, tu akurat została zwyczajnie „zgubiona”, natomiast przy opisie związku funkcji Greena z gęstością stanów Doktorant posługuje się prawidłowym zapisem tej relacji we wzorze (52). W dalszej części tego rozdziału został wprowadzony operator rozpraszania; zapisane równanie Lippmanna-Schwingera, które staje się pełnoprawnym zamiennikiem równania Schrödingera, jeżeli problem kwantowo-mechaniczny będzie dyskutowany w terminach teorii rozpraszania i funkcji Greena. W następnych krokach przy opisie metody KKR jest zaprezentowana funkcja Greena w potencjale periodycznym, omówione jest rozpraszanie na pojedynczym potencjale (w Rozprawie określanej terminem *single site*) jak również rozpraszanie wielokrotne. Równanie sekularne KKR jest zapisane w postaci wzoru (109) na str. 37), lub jeszcze w bardziej dogodnej do obliczeń postaci macierzowej (wzór (115)). Macierz $P_q(\kappa, \kappa)$, która pojawiła się w (115), jest opisana bardzo zwięźle ze wskazaniem pracy [57], w której została wyprowadzona nowa postać równań KKR i szerzej przedstawiona macierz $P_q(\kappa, \kappa)$. Na dowód korzyści wynikających z zastosowania nowej postaci równań KKR zamieszczono rysunek 12, który został zaczerpnięty z pracy [57]. W podpisie pod rys. 12 warto byłoby dodać informację o postaci potencjału, dla której przedstawiono porównanie. W dalszym ciągu pracy na kilku kolejnych stronach omówione zostało przybliżenie koherentnego potencjału (CPA), które wykorzystywane jest przez Doktoranta przy obliczeniach znacznej grupy przebadanych związków.

W swojej pracy Doktorant korzysta z pakietów obliczeniowych: RKKR-SK, RCPA-SK, KKR_aBos, rozwijanych przez ostatnie 40 lat w grupie prof. Stanisława Kaprzyka z Katedry Fizyki Materii

Skondensowanej WFILS AGH w Krakowie, we współpracy z grupą prof. Aruna Bansila (Northeastern University, Boston). Oprogramowanie to, jak można przekonać się z wielu prac opublikowanych z udziałem naukowców z Katedry Fizyki Materii Skondensowanej WFILS AGH w Krakowie, jest sprawdzonym pakietem obliczeniowym, a uzyskane wyniki przyczyniły się do lepszego zrozumienia własności fizycznych wielu różnorodnych grup materiałów.

Szczegóły obliczeń przeprowadzonych przez Doktoranta są zawarte w sekcji 6.7. Dobór parametrów, z których korzysta się nie tylko w KKR, ale również w różnorodnych pakietach obliczeniowych DFT (tzn. promienie *muffin-tin*, metoda tetraedrów użyta przy całkowaniu w strefie Brillouina, itd.) nie budzą zastrzeżeń. W ramach metody KKR-CPA również był stosowany model nieuporządkowanych lokalnych momentów (DLM – disordered local moments), który w ogólności pozwala na symulację paramagnetycznego stanu układu powyżej jego temperatury Curie.

Wyniki własne badań struktury elektronowej materiałów na baterię jonowe Doktorant zamieścił w rozdziałach 7 i 8 pracy doktorskiej. Rozdział 7 dotyczy układów $\text{Li}(\text{NiCoMnCu})\text{O}_2$, które są pochodną referencyjnego materiału Li_xCoO_2 – jednego z wielu, który znalazł się w gronie komercyjnie stosowanych materiałów w ogniwach elektrochemicznych. Jak można oczekiwać, wymiana w materiale referencyjnym jednego atomu z grupy metali przejściowych na inny oraz dodatkowo dodanie trzeciego składnika z tej samej grupy (Co + Ni + Mn) powoduje nieporządek chemiczny w jednym krystalograficznym położeniu, nieporządek pomiędzy podsieciami jak również zmianę struktury krystalograficznej. Przykładowo, może nastąpić zmiana struktury jednoskośnej $C2/m$ na strukturę romboedryczną typu $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Korzyści, które uzyskuje się przy odpowiednio dobranej proporcji atomów Co, Ni, Mn w materiale LiMO_2 wynikają z ograniczenia procesu mieszania jonów Li^+ i Ni^+ na pewnych pozycjach krystalograficznych oraz wpływają na stabilność termiczną układu. Takie informacje znane są z literatury (J. Xiao et al, Chem. of Mater. 20 (2008) 7454; M. Dahbi et al, J. Appl. Phys. 111 (2012) 023904). Zatem, Doktorant z dużą skrupulatnością przygląda się wyliczonej strukturze elektronowej Li_xCoO_2 . Zmieniając stężenia jonów Li ($x=1.0, 0.99, 0.6, 0.3, 0.1$) w swoich obliczeniach próbuje nawiązać do procesu interkalacji/deinterkalacji, odpowiedzieć na pytanie, jakich zmian na poziomie struktury elektronowej w pobliżu energii Fermiego należy spodziewać się wraz ze zmniejszającą się liczbą jonów Li w trakcie pracy ogniwa. Dodatkowym czynnikiem, który również był możliwy do uchwycenia w zaprezentowanych obliczeniach KKR-CPA jest wpływ luk tlenowych (lub zamiennie: wakansów tlenowych) na stany elektronowe. Stany elektronowe pochodzące od poszczególnych atomów są analizowane w zakresie energii obejmującym najbliższe okolice przerwy energetycznej, części pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Obliczenia potwierdzają obecność przejścia półprzewodnik-metal wraz ze zmniejszeniem koncentracji jonów Li, co jest w zgodzie z danymi eksperymentalnymi. Badanie wpływu domieszkowania atomami Ni i Mn na strukturę elektronową LiCoO_2 zostało przeprowadzone z uwzględnieniem polaryzacji spinowej.

Doktorant podjął próbę bardzo szczegółowego opisu zmian położenia poziomu Fermiego względem przerwy energetycznej oraz pasm (czy też głównych pików), pochodzących od poszczególnych atomów dla dwóch układów z różną zawartością Ni i Co oraz stałą zawartością Mn (~10%) (tzn. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oraz $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$). Za pomocą wielu zamieszczonych w Rozprawie obrazów DOS jakościowo pokazał jaki może być wpływ procesów interkacji/deinterkalacji w układach, w których jednocześnie występują luki tlenowe. Rezultaty tych obliczeń są ważne z punktu widzenia opracowania optymalnego składu materiału, który może znaleźć praktyczne zastosowanie w ogniwach. Dlatego Autor w swojej Rozprawie przeprowadził porównanie charakteru teoretycznych zależności z wynikami eksperymentów (na przykład: z jednej strony zależność gęstości stanów na poziomie Fermiego od koncentracji Li, natomiast z drugiej - przewodność elektryczna jako funkcja koncentracji Li). Doktorant również podkreślił, że „Obliczenia KKR-CPA oraz wykorzystanie uproszczonej reguły Motta, znakomicie potwierdzają wyniki doświadczalne siły termoelektrycznej w układzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ”. W następnym przebadanym układzie $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{Cu}_{0.02}\text{O}_2$ dodatkowy bardzo mały udział miedzi (~2%) zmniejsza mieszanie atomów Li i Ni pomiędzy pozycjami krystalograficznymi i poprawia własności transportowe obserwowane eksperymentalnie. Obliczenia struktury elektronowej wskazują, że zwiększenie przewodnictwa w zakresie $0.7 < x_{\text{Li}} < 1.0$ można powiązać z dodatkowymi nośnikami, które pochodzą z pasma 3d Cu (pik od elektronów 3d Cu w DOS). W układzie z domieszką miedzi analiza struktury elektronowej również jest pomocna przy interpretacji nietypowego zachowania siły termoelektrycznej, a przy zastosowaniu uproszczonej reguły Motta do gęstości stanów na poziomie Fermiego w funkcji koncentracji Li stwierdzono zgodność znaku siły termoelektrycznej.

Czytając rozdział 7 zauważyłam kilka niedopatrzeń natury redakcyjnej. Wymienię kilka takich przykładów: Na wielu rysunkach DOS dla układów $\text{Li}(\text{NiCoMnCu})\text{O}_2$ Doktorant pokazał całkowitą gęstość stanów oraz wkłady pochodzące od atomów. Niestety nie wyjaśnił, czy gęstości stanów dla poszczególnych wkładów atomowych są policzone na f.u. czy na atom. Pełna informacja dotycząca jednostek DOS (czy stany elektronowe policzone są na f.u. czy atom) powinna tak czy inaczej pojawić się w podpisach pod rysunkami. Powyższą uwagę należy odnieść również do rysunków DOS w rozdziale 8 dla układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$. Zauważyłam, że niekonsekwentnie stosowany jest skrót do oznaczenie siły elektromotorycznej na początku pracy i w rozdziałach 7 i 8. Z kolei, w tytule na str. 51 i w kilku miejscach w tym podrozdziale odnotowałam brak tlenu (O_2) przy zapisie wzorów chemicznych układów $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ i $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. Na osiach rzędnych (rys.37 po lewej, rys. 39 po prawej stronie, rys. 47 (a)) brakuje jednostek.

Dyskusja wyników dla grupy $\text{Na}(\text{FeCoMnMg})\text{O}_2$, a w szczególności dla $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ oraz $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ przedstawiona jest w rozdziale 8 Rozprawy. Grupa tlenków z udziałem sodu jest rozpatrywana obecnie jako tańsza i bardziej dostępna alternatywa w stosunku

do LiMO_2 . Kation sodu może obsadzać trzy różne pozycje krystalograficzne (oktaedry – MO_6 ; tetraedry MO_4 oraz przestrzenie między warstwami MO_2). Implikują to cztery podstawowe struktury jak również struktury z dystorsją. Uwzględnienie w obliczeniach różnych struktur (takich jak O3 (R-3m), P3 (R3m), P2 ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) itd.) staje się nieodzowne ze względu na obserwowane zmiany strukturalne podczas pracy ogniwa. Doktorant przeprowadził szereg obliczeń dla dwóch struktur (O3 i P2), które występują w materiale $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ podczas pomiarów *in-situ*, *ex-situ* (rys.51). Dla układu $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ analiza obliczonych DOS dla wyżej wymienionych faz pozwoliła na wniosek, iż skok obserwowany w zależności siły elektromotorycznej od koncentracji Na jest powiązany ze skokową zmianą poziomu Fermiego o 0.18 eV dla $x=0.75$ przy przejściu z fazy O3 do P3 (rys. 55). Z kolei obserwowany wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem zawartości Mn w drugim układzie $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (rys.56(b)) został zinterpretowany w kategoriach zmiany gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego. Podobnie do poprzedniego układu w obliczeniach stanu paramagnetycznego został zastosowany model DLM, w którym w jednej krystalograficznej pozycji zamiast dwóch zostały rozróżnione cztery atomy – dla atomów Fe i Mn dodatkowo wyróżniony został kierunek momentu magnetycznego, tzn.: $\text{Fe}\uparrow$, $\text{Fe}\downarrow$, $\text{Mn}\uparrow$, $\text{Mn}\downarrow$. Komentując uzyskane wyniki KKR-CPA-DLM dla $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ Doktorant napisał, że „całkowita gęstość stanów na poziomie Fermiego generalnie rośnie wraz ze wzrostem zawartości Mn (wyjątkiem jest koncentracja $y=0.4$)” i kontynuuje nieco dalej: „Można uznać, że obliczenia teoretyczne (z wyjątkiem $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$) jakościowo dobrze zgadzają się z wynikami transportowymi przedstawionymi na Rys.56(b).” W związku z powyższym powstaje pytanie: w jakim stopniu odstępstwo od ogólnej tendencji zaobserwowanej przez Doktoranta w przypadku $\text{Na}_{0.67}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ będzie uwarunkowane faktem występowania osobliwości van Hova, która jest widoczna na poziomie Fermiego dla stanów elektronowych spin-down? Chciałoby się usłyszeć opinię Autora na ten temat i być może szerszą interpretację.

W obliczeniach przeprowadzonych dla ostatniego układu $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ zostało zastosowane podejście LDA+U. Takie podejście Doktorant motywuje silnymi korelacjami elektronowymi często występującymi w tlenkach metali przejściowych. Obliczenia przedstawione w rozprawie dla tego układu poprzedzone są wynikami otrzymanymi dla NaMnO_2 (struktura $\text{P6}_3/\text{mmc}$) również dla LDA+U przy wartości parametru Hubbarda $U = 0 \text{ eV}$, 2.7 eV , 4.1 eV , 5.5 eV . W Rozprawie podane są wartości przerwy energetycznej, szczegóły dotyczące parcjalnych DOS przy zmieniającym się parametrze U, oraz momenty magnetyczne na Mn. Przy podstawieniu Mn atomami Mg dla układu $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ z poziomu struktury elektronowej, a przede wszystkim DOS, Doktorant stwierdza, że „tlen staje się źródłem dodatkowych nośników, zwiększając przez to przewodnictwo elektryczne układu w stosunku do układu wyjściowego.” Aby wzmocnić ten wniosek oszacowana została liczba elektronów wewnątrz poliedru otaczającego atomy tlenu na około 0.15 -

0.17 e/atom. Liczba ta jest większa niż dla NaMnO_2 . Po zapoznaniu się z wynikami zamieszczonymi w tym fragmencie Rozprawy oraz wnioskami nasuwa się kilka pytań: jaką poprawę w zachowaniu układu $\text{Na}_{0.67}\text{Mg}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ obserwuje Autor, jeżeli jest użyte LDA+U? Czy z otrzymanych wyników teoretycznych oraz dostępnych eksperymentalnych ewidencji można stwierdzić, która wartość parametru U jest najlepszą do opisu korelacji na powłoce 3d atomów Mn w badanym układzie?

We Wnioskach Końcowych (rozdział 9) Doktorant wymienia w punktach wyniki, które uznaje za najważniejsze dla dwóch grup materiałów, którymi się zajmował w swojej pracy doktorskiej. Zamieszczona została informacja o publikacjach oraz o prezentacjach wyników przez Autora podczas konferencji.

Przechodząc do podsumowania sądzę, że przedstawione w Rozprawie wyniki świadczą o tym, że Doktorant ma dobrze opanowane techniki obliczeń struktury elektronowej w ramach teorii DFT, a zwłaszcza metody KKR, w której potrafi dobrać odpowiednie narzędzia do modelowania nieporządku w badanym materiale. Wykazał się zdolnością przeprowadzenia szczegółowej i systematycznej analizy uzyskanych wyników DOS. W Rozprawie przedstawił teoretyczny opis, który jest pomocny w zrozumieniu własności transportowych i elektrochemicznych obserwowanych eksperymentalnie w materiałach do zastosowań w ogniwach Li-jonowych i Na-jonowych. Tematykę podjętych badań uważam za bardzo aktualną, jak również pozytywnie oceniam współpracę z grupą doświadczalną z Wydziału Energetyki i Paliw AGH. Współpraca zaowocowała sześcioma pracami, które zostały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym. Stwierdzam, że Rozprawa doktorska mgr. Michała Rybskiego pt. „Badania teoretyczne struktury elektronowej i zjawisk elektrochemicznych w materiałach na baterie jonowe” zawiera nowe i wartościowe wyniki naukowe oraz spełnia wymogi ustawowe. W związku z powyższym stawiam wniosek o dopuszczenie mgr. Michała Rybskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Pigeziona - Michał

Poznań, 18.12.2023

Dr hab. Maria Pugaczowa-Michalska

Instytut Fizyki Molekularnej PAN

Aneks do Recenzji

rozprawy doktorskiej mgr. Michała Rybskiego

pt. „Badania teoretyczne struktury elektronowej i zjawisk elektrochemicznych
w materiałach na baterie jonowe”

Stwierdzam, że rozprawa Doktorska mgr. Michała Rybskiego pt „Badania teoretyczne struktury elektronowej i zjawisk elektrochemicznych w materiałach na baterie jonowe” w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 roku „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (tj. Dz.U. 2017 poz. 1789, z późn. zm.), w związku z art. art. 179 ust.1 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z dnia 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669).

M. Pugaczowa-Michalska