Autoreferat

1. Imię i nazwisko: **Michał Świętosławski**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne:

   2a. **Doktor nauk chemicznych** – Kraków, 18.09.2014 – Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Rozprawa doktorska przygotowana w ramach projektu MPD (Międzynarodowe Projekty Doktoranckie) Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, pt. „Nanokompozytowe polikrzemianowe materiały katodowe dla nowej generacji akumulatorów litowych", promotor: prof. dr hab. Roman Dziembaj, promotor pomocniczy: dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ. Praca obroniona z wyróżnieniem.

   2b. **Magister inżynier inżynierii materiałowej** – Kraków, 23.06.2010 – Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Rozprawa pt. „Otrzymywanie i charakterystyka nanometrycznych materiałów katodowych dla nowej generacji bezpiecznych akumulatorów litowych", promotor dr hab. Marcin Molenda, prof. UJ. Praca obroniona z wyróżnieniem.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

   3a. 2016-obecnie – **Adiunkt** w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UJ w Krakowie, w grupie Technologii Materiałów i Nanomateriałów dr hab. Marcina Molendy, prof. UJ

   3b. 2018-2019 – **Visiting scholar** w Lawrence Berkeley National Laboratory w Berkeley, Kalifornia USA, w grupie dr Kosteckiego w Energy Storage & Distributed Resources

   3c. 2014-2016 – **Asystent** w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UJ

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnieć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

4a. Tytuł osiągnięcia naukowego:

Wysokowydajne ogniwa litowo-jonowe na bazie modyfikowanych materiałów spinelowych

4b. **Lista prac** będących podstawą osiągnięcia naukowego:

Większość badań w ramach niniejszego osiągnięcia habilitacyjnego została wykonana w ramach realizacji projektu LIDER/463/L-6/14/NCBR/2015 (1 177 500 PLN) pt.: Opracowanie technologii wytwarzania ekologicznego nanomateriału LMOS do zastosowania w tanich akumulatorach Li-ion*, którego byłem pomysłodawcą, autorem i kierownikiem. Do realizacji tego projektu stworzyłem zespół młodych naukowców, składający się ze studentów, doktorantów, a w późniejszym etapie także młodych doktorów. Monika Bakierska, Krystian Chudzik oraz Marcelina Kubicka (Lis), którzy są współautorami większości wymienionych w osiągnięciu habilitacyjnym prac, byli głównymi wykonawcami w tym projekcie, a w momencie jego rozpoczęcia wyżej wymienieni wykonawcy byli studentami i doktorantami. MB obroniła swój doktorat w 2016, KC w 2021, a MK planuje swoją obronę na 26.05.2022 roku.*

Bezpośrednio z realizacją projektu LIDER związanych jest 9 ujętych w osiągnięciu prac (H3-H8, H10, H11, H15). W trzech pracach wchodzących w skład osiągnięcia (H10, H11, H15) jestem pierwszym autorem, w ośmiu kolejnych (H1, H3-H7, H11, H15), w których pierwszymi autorami są wyżej wymienieni wykonawcy projektu LIDER, pełnię rolę autora korespondencyjnego. We wszystkich tych pracach, byłem ich inicjatorem, odpowiadałem za koncepcję i metodykę badań oraz nadzór nad ich realizacją.

Cykl uzupełniają prace przygotowane poza projektem (H9, H12) oraz badania wykonane we współpracy z partnerami zagranicznymi (H13 i H14), które podjąłem w celu uzupełnienia technologii spinelowej o komplementarne układy anodowe i przybliżenie tych systemów do ostatecznego wdrożenia. W realizacji prac prowadzonych we współpracy z partnerami zagranicznymi miałem mniejszy udział i odpowiadałem jedynie za wybrane fragmenty opublikowanych badań, głównie związanych ze stosowaniem metody i analizy wyników XPS. Pomimo, mniejszego wkładu pracy w te badania uważam, że ich obecność w osiągnięciu habilitacyjnym jest niezwykle istotna, ponieważ ukazuje bardzo szeroki zakres prowadzonych przeze mnie działań badawczych mających na celu doprowadzenie wysokowydajnych ogniw litowo-jonowe na bazie modyfikowanych materiałów spinelowych do wdrożenia.

Dokładny zakres mojego zaangażowania w poszczególnych pracach niniejszego osiągnięcia znajduje się na liście poniżej. Pełne teksty omawianych prac zostały zebrane w Załączniku 6.

Lista prac:

H1. Monika Bakierska, **Michał Świętosławski***, Roman Dziembaj, Marcin Molenda*, *Nature of the electrochemical properties of sulphur substituted $LiMn_2O_4$ spinel cathode material studied by electrochemical impedance spectroscopy,* Materials 9 (8), 696 (2016), IF=3,623, MEiN=140
[link]
Wkład: Koncepcja pracy (wraz z MB i MM), analiza i interpretacja wyników (wraz z MB), poprawa manuskryptu (wraz z RD i MM)

H2. Monika Bakierska, **Michał Świętosławski**, Agnieszka Chojnacka, Dorota Majda, Roman Dziembaj, Marcin Molenda*, *Effect of electrolyte composition on thermal stability and electrochemical performance of $LiMn_2O_{4-y}S_y$ cathodes for Li-ion batteries,* Materials Technology 31 (11), 614-622 (2016) IF=3,846, MEiN=40
[link]
Wkład: Analiza i interpretacja wyników testów elektrochemicznych, współprzygotowanie tekstu manuskryptu (wraz z MB)

H3. Marcelina Kubicka, Monika Bakierska, **Michał Świętosławski***, Krystian Chudzik, Marcin Molenda*, *The Temperature Effect on the Electrochemical Performance of Sulfur-Doped $LiMn_2O_4$ in Li-Ion Cells*, Nanomaterials 9 (12), 1722-31 (2019) IF=5,076, MEiN=100
[link]
Wkład: Koncepcja pracy i zaprojektowanie eksperymentów (wraz z MK), nadzór nad analizą wyników, poprawa manuskryptu (wraz z MK), organizacja środków i kierowanie projektem

H4. Krystian Chudzik, Marcelina Lis, **Michał Świętosławski***, Monika Bakierska, Marta Gajewska, Marcin Molenda*, *Improving the performance of sulphur doped $LiMn_2O_4$ by carbon coating,* Journal of Power Sources 434, 226725-33 (2019) IF=9,127, MEiN=140
[link]
Wkład: Koncepcja pracy oraz zaprojektowanie eksperymentów (wraz z KC), nadzór nad analizą wyników, pisanie manuskryptu oraz jego korektę (wraz z KC), organizacja środków i kierowanie projektem

H5. Monika Bakierska, **Michał Świętosławski***, Krystian Chudzik, Marcelina Lis, Marcin Molenda, *Enhancing the lithium ion diffusivity in $LiMn_2O_{4-y}S_y$ cathode materials through potassium doping*, Solid State Ionics 317, 190-193 (2018) IF=3,785, MEiN=70
[link]
Wkład: Koncepcja pracy (wraz z MB), przygotowanie i poprawa manuskryptu (wraz z MB i MM), nadzór nad analizą wyników, organizacja środków i kierowanie projektem

H6. Krystian Chudzik, **Michał Świętosławski***, Monika Bakierska, Marcelina Kubicka, Piotr Natkański, Jakub Kawałko, Marcin Molenda*, *Electrochemical properties of K and S doped $LiMn_2O_4$ studied by GITT and EIS,* Electrochimica Acta 373, 137901-8 (2021) IF=6,901, MEiN=100
[link]
Wkład: Koncepcja pracy oraz zaprojektowanie eksperymentów (wraz z KC), nadzór nad analizą wyników, pisanie manuskryptu oraz jego korektę (wraz z KC i MK), organizacja środków i kierowanie projektem

H7. Krystian Chudzik, **Michał Świętosławski***, Monika Bakierska, Marcelina Kubicka, Marta Gajewska, Marcin Molenda*, *Surface modification and carbon coating effect on a high-performance K and S doped $LiMn_2O_4$,* Applied Surface Science 531, 147138-47 (2020) IF=6,707, MEiN=140

[link]

Wkład: Koncepcja pracy oraz zaprojektowanie eksperymentów (wraz z KC), analiza i interpretacja wyników XPS, nadzór nad analizą wyników, pisanie manuskryptu oraz jego korektę (wraz z KC i MM), organizacja środków i kierowanie projektem

H8. Monika Bakierska, **Michał Świętosławski**, Marta Gajewska, Andrzej Kowalczyk, Zofia Piwowarska, Lucjan Chmielarz, Roman Dziembaj, Marcin Molenda*, *Enhancement of electrochemical performance of $LiMn_2O_4$ spinel cathode material by synergetic substitution with Ni and S,* Materials 9 (5), 366 (2016), IF=3,623, MEiN=140

[link]

Wkład: Zaprojektowanie eksperymentów (wraz z MB i MM), analiza i interpretacja wyników (wraz z MB), poprawa manuskryptu (wraz z RD i MM), organizacja środków i kierowanie projektem

H9. Monika Bakierska, **Michał Świętosławski**, Marta Gajewska, Dorota Majda, Marek Drozdek, Marcin Molenda*, *Study on Stability and Electrochemical Properties of Nano-$LiMn_{1.9}Ni_{0.1}O_{3.99}S_{0.01}$-Based Li-Ion Batteries with Liquid Electrolyte Containing $LiPF_6$,* Journal of Nanomaterials 1497983-12 (2016) IF=2,986, MEiN=70

[link]

Wkład: Koncepcja pracy (wraz z MB i MM), analiza i interpretacja wyników mikroskopii elektronowej oraz XPS, przygotowanie i poprawa manuskryptu (wraz z MB),

H10. Michał Świętosławski, Monika Bakierska, Joanna Pacek, Krystian Chudzik, Marcelina Lis, Weronika Marszałowicz, Rafał Knura, Marcin Molenda*, *Integrated and sustainable solutions for Li-ion energy storage systems,* Advances in Inorganic Chemistry 72, 287-321 (2018) IF=3,282

[link]

Wkład: Koncepcja pracy oraz zaprojektowanie eksperymentów (wraz z MM i MB), analiza i interpretacja części wyników, synteza materiałów i prowadzenie wybranych badań, pisanie tekstu manuskryptu oraz jego korekta

H11. Monika Bakierska*, Krystian Chudzik, **Michał Świętosławski***, Sylwia Klejna, Marcelina Kubicka, Marianna Marciszko-Wiąckowska, Marta Gajewska, Stanisław Walas, Marcin Molenda*, *Reversible Cation-Mediated Anionic Redox in Defect Spinel Structure for High Power Batteries,* Advanced Functional Materials 2108278-87 (2021) IF=18,808, MEiN=200

[link]

Wkład: MB, KC i MŚ deklarują równy wkład pracy w powstanie tej publikacji. MŚ był odpowiedzialny za koncepcję badań i zaprojektowanie eksperymentów (wraz z MB i KC), wykonanie części eksperymentów wraz z analizą i interpretacją ich wyników (ICP wraz z KC i SW), nadzór nad analizą wyników, pisanie manuskryptu, jego korektę oraz kierowanie projektem, który współfinansował prowadzone badania

H12. Monika Bakierska, Marcin Molenda, **Michał Świętosławski**, Paulina Bielecka, *Materiały katodowe LKMNO i sposób ich wytwarzania - LKMNO cathode materials and method of production thereof,*
pierwsze zgłoszenie patentowe: UPRP 23.05.2016;
przyznane patenty:

a. PL235260 (PL) 07.2020
b. EP3464186 (EU) 03.2021 (DE, FR, GB, CH, SE, NO, IT)
c. US 16/304.229 (USA) 04.2021
d. 201817042500 (Indie) 12.2021
e. JP 7053040 (Japonia) 04.02022
f. 10-2355068 (Korea) 01.2022

[link]
Wkład: Analiza i interpretacja wyników (wraz z MB i MM) współprzygotowanie tekstu opisu wynalazku do UPRP (wraz z MB i MM)

H13. Xin He, Yang Yang, Marian Stan Cristian, Jun Wang, Xu Hou, Bo Yan, Jinke Li, Tong Zhang, Elie Paillard*, **Michał Świętosławski**, Robert Kostecki*, Martin Winter, Jie Li*, *Uniform lithium electrodeposition for stable lithium-metal batteries,* Nano Energy 67, 104172-9 (2020) IF=17,881, MEiN=200
[link]
Wkład: Analiza i interpretacja wyników XPS (wraz z XHe) oraz pisanie tekstu manuskryptu

H14. Xiaoyu Feng, Hong-Hui Wu, Biao Gao, **Michał Świętosławski**, Xin He*, Qiaobao Zhang*, *Lithiophilic N-doped carbon bowls induced Li deposition in layered graphene film for advanced lithium metal batteries,* Nano Research 15, 352-360 (2021) IF=8,897, MEiN=140
[link]
Wkład: Analiza i interpretacja wyników XPS oraz pisanie i poprawa tekstu manuskryptu (wraz z XF, XH i QZ)

H15. Michał Świętosławski*, Monika Bakierska, Krystian Chudzik, Marcelina Kubicka, Marcin Molenda oraz firma Czylok *Opracowanie i budowa linii do półtechnicznej syntezy nanomateriału LMOS* wykonana w ramach realizacji projektu LIDER/463/L-6/14/NCBR/2015 (1 177 500 PLN) pt.: *Opracowanie technologii wytwarzania ekologicznego nanomateriału LMOS do zastosowania w tanich akumulatorach Li-ion* zrealizowanego w latach 2016-2019
[link]
Wkład: Opracowanie koncepcji i zarządzanie projektem, organizacja środków, projekt procesu technologicznego, opracowanie i projekt urządzeń wchodzących w skład linii produkcyjnej – reaktor, piece (wraz z MM i firmą Czylok), przygotowanie dokumentacji technicznej (wraz z MB, KC i MK)

**Autor korespondencyjny*

Informacje naukometryczne osiągnięcia habilitacyjnego:

- Liczba publikacji: 13
- **Sumaryczny Impact Factor** **95,474**
- Średni Impact Factor 7,344
- **Suma punktów MNiE** **1480**
- Średnia punktów MNiE 113,84
- **Całkowita liczba cytowań (wg. Web of Science)** **123**
- Liczba cytowani bez autocytowań (wg. Web of Science) 101

4c. **Omówienie celu naukowego** ww. cyklu prac, znaczenie otrzymanych wyników wraz z omówieniem ich potencjalnego wykorzystania:

4c1. Motywacja do podjęcia badań

Dynamiczny rozwój technologii magazynowania energii obserwowany w ostatnich dekadach jednoznacznie udowodnił, że elektryfikacja wszystkich dziedzin życia jest nieunikniona, a transformacja energetyczna w kierunku zielonej energii dzieję się właśnie teraz. Wysokowydajne akumulatory litowo-jonowe (LIB) są powszechnie stosowane do zasilania przenośnej elektroniki, zaś rynek bateryjnych pojazdów elektrycznych (BEV) obserwuje eksponencjalny wzrost. Dodatkowo, wielkoskalowe magazyny energii przeznaczone do stabilizacji sieci elektroenergetycznej i poprawy wydajności systemów generowania energii elektrycznej są wdrażane coraz częściej, a głównym czynnikiem limitującym wprowadzanie tej technologii stała się cena i dostępność ogniw elektrochemicznych [1].

Wszystkie te zjawiska mają miejsce dzięki postępowi naukowemu, który dokonał się w dziedzinie elektrochemicznych systemów magazynowania energii na przestrzeni ostatnich 50 lat [2]. Ogromną wagę tych odkryć oraz użyteczność społeczną nowoczesnych ogniw LIB podkreśla nagroda Nobla z chemii z 2019 dla John B. Goodenough, M. Stanley Wittingham i Akira Yoshino za rozwój akumulatorów litowo-jonowych.

Komisja Europejska w 2017 roku uznała akumulatory za kluczowy element europejskiej strategii transformacji energetycznej, informatycznej i transportowej określając baterie litowo-jonowe główną technologią umożliwiającą wprowadzenie tych zmian [3]. Wizja nowoczesnej, zrównoważonej gospodarki w pełni zasilanej z odnawialnych źródeł energii wymaga nowych technologii bateryjnych opartych na bezpiecznych, ekologicznych i wydajnych materiałach elektrodowych.

4c2. Cel naukowy

Głównym celem mojego projektu habilitacyjnego było zbadanie wpływu modyfikacji spinelu litowo-manganowego na jego pracę elektrochemiczną w ogniwie litowo-jonowym oraz przygotowanie technologii wysokowydajnych i ekologicznych materiałów spinelowych do wdrożenia.

4c3. Omówienie osiągniętych wyników

a. Wstęp

Cykl publikacji (H1-H11, H13, H14) wraz z rodziną patentów (H12) oraz projektem półtechnicznej linii produkcyjnej (H15) pt. „**Wysokowydajne ogniwa litowo-jonowe na bazie modyfikowanych materiałów spinelowych"** dotyczy syntezy oraz charakterystyki grupy materiałów elektrodowych o strukturze spinelu ($LiMn_2O_4$, LMO) modyfikowanych przez domieszkowanie w podsieciach tlenu, litu i manganu oraz przez pokrywanie powierzchni materiału nanometryczną warstwą węgla. W ramach badań nad tymi układami zaproponowane zostały nowe materiały elektrodowe ($LiMn_2O_{4-x}S_x$ LMOS, $C/LiMn_2O_{4-x}S_x$ CCL/LMOS, $LiMn_{2-y}Ni_yO_{4-x}S_x$ LMNOS, $Li_{1-z}K_zMn_2O_4$ LKMO, $Li_{1-z}K_zMn_2O_{4-x}S_x$ LKMOS, $C/Li_{1-z}K_zMn_2O_{4-x}S_x$ mLKMOS oraz $Li_{1-z}K_zMn_{2-y}Ni_yO_4$ LKMNO) o unikalnych właściwościach elektrochemicznych. Układy te charakteryzowane są pod kątem zastosowania ich jako materiałów katodowych w nowoczesnych ogniwach litowo-jonowych do pojazdów elektrycznych i stacjonarnych magazynów energii (H1-H11).

Istotnym elementem całego osiągnięcia jest wyjaśnienie i opisanie nowego mechanizmu pracy materiału elektrodowego LKMNO (H11, H12), który jest pierwszym przedstawicielem katod o zdefektowanej strukturze spinelowej, w której dochodzi do odwracalnej reakcji redoks anionu tlenowego, mediowanej przez jon metalu przejściowego przy obecności wakancji kationowych.

Dodatkowo, cykl habilitacyjny uwzględnia badania nad nowymi anodami do ogniw litowych (H13, H14), które mogą pozwolić na komercyjne zastosowanie układu LKMNO. Badania prowadzone wraz z partnerami z Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, USA) oraz Sichuan University (Chengdu, Chiny).

Zbiór prac uzupełnia dokumentacja linii produkcyjnej i półtechnicznego procesu syntezy zol-żel, który pozwala na produkcję modyfikowanych materiałów spinelowych w ilościach ok. 1 tony rocznie (H15).

Zaprezentowany cykl habilitacyjny przedstawia pełny proces przygotowania nowej technologii bateryjnej do wdrożenia, począwszy od projektowania nowych materiałów elektrodowych przez ich otrzymywanie i charakteryzację, wraz ze skalowaniem procesu syntezy i walidacji badanych układów.

b. Materiały elektrodowe do ogniw litowo-jonowych – krótkie wprowadzenie

Dostępne na rynku materiały katodowe wykorzystywane w akumulatorach litowych to w większości warstwowe tlenki metali przejściowych. Podstawowym przedstawicielem tej grupy jest tlenek litowo-kobaltowy ($LiCoO_2$, LCO), który stanowi obecnie ok. 11% (38,5 kt/rok) wszystkich produkowanych materiałów katodowych stosowanych w ogniwach litowych [4], [5]. Historycznie, jest to pierwszy materiał katodowy do ogniw litowo-jonowych wprowadzony do obrotu na dużą skalę. LCO poza bardzo wysoką ceną charakteryzuje się również niską stabilnością w stanach przeładowania oraz wysoką toksycznością [6]. Pierwszymi materiałami mającymi zastąpić LCO w roli materiału katodowego, głównie w celu obniżenia kosztów produkcji oraz poprawy bezpieczeństwa pracy, były analogiczne warstwowe tlenki metali przejściowych, posiadające w swojej strukturze inne niż kobalt jony metali, np. tlenek litowo-niklowy ($LiNiO_2$, LNO) [7], [8]. LNO jest materiałem znacząco tańszym i osiągającym wyższą gęstość magazynowanej energii (około 15% wyższą na jednostkę objętości i 20% wyższą na jednostkę masy), niestety, w porównaniu z LCO materiał ten posiada mniejsze uporządkowanie w strukturze (część jonów niklu zajmuje pozycje litu) i wykazuje jeszcze mniejszą stabilność w procesach elektrochemicznych. Częściowe podstawienie jonów kobaltu w strukturze materiału LCO pozwala na rozwiązanie części z tych problemów i uzyskanie materiałów charakteryzujących się wysoką pojemnością, względnie dużym bezpieczeństwem pracy i niższą ceną niż czysty LCO. Stąd, od 2006 roku tlenek LCO jest zastępowany w komercyjnych ogniwach przez tlenki litowo-niklowo-manganowo-kobaltowe - NMC (ok. 143 kt/rocznie - 41% całkowitej produkcji materiałów katodowych) oraz tlenki litowo-niklowo-kobaltowo-glinowe – NCA (9%) [4].

Od końca pierwszej dekady XXI wieku coraz większy udział w rynku zyskują dwa nowe materiały katodowe $LiMn_2O_4$ (LMO) o strukturze spinelu oraz $LiFePO_4$ (LFP) o strukturze oliwinu. LFP jest materiałem zdecydowanie tańszym i wykazującym znacznie wyższe bezpieczeństwo pracy niż LCO, NMC czy NCA jednak ze względu na bardzo niskie przewodnictwo elektryczne ($<10^{-9}$ S/cm), ograniczoną dyfuzyjność jonów litu (D_{Li+}=10^{-11}–10^{-13} cm^2/s) i niezbyt wysoki potencjał pracy (3,4 V) materiał ten nie może być stosowany w ogniwach o dużej mocy [9]–[11]. Ponadto, ograniczenia w przewodnictwie wymuszają skomplikowaną i drogą preparatykę materiału LFP w formie nanokompozytu o przewodzącej osnowie (zazwyczaj dobrze przewodzący węgiel pirolityczny) i silnie rozdrobnionej fazie aktywnej (nano-LFP) [12]–[14]. Obecnie produkcja LFP wynosi ok. 119 kt rocznie co stanowi ok. 34% światowego rynku materiałów katodowych dla ogniw Li-ion, a jego głównymi zastosowaniami są stacjonarne magazyny energii [4].

Spinel litowo-manganowy, który jest tańszy i bardziej przyjazny dla środowiska, a posiada porównywalne do obecnie stosowanych materiałów katodowych pojemność i potencjał pracy, stanowi bardzo dobrą alternatywę dla LCO, NMC, NCA czy LFP do zastosowań w tanich i wydajnych systemach magazynowania energii. Główną wadą stechiometrycznego LMO, ograniczającą jego powszechne stosowanie, jest niestabilność strukturalna, która przekłada

się na niską odwracalność w pracy elektrochemicznej, a co za tym idzie niską żywotność ogniwa [15]–[20].

Spinel LMO jest stosunkowo dobrze poznanym materiałem katodowym dla ogniw litowych o teoretycznej pojemności 148 mAh/g, dobrym potencjale pracy ok. 4,1 V i akceptowalnym przewodnictwie elektrycznym (ok. 10^{-5} S/cm w temperaturze pokojowej). Materiał ten, ze względu na swój skład, jest tani i nietoksyczny [15], [16], [18]–[20]. Obecnie jest on dostępny w części komercyjnych ogniw Li-ion stosowanych głównie do zasilania elektronarzędzi, w przemyśle motoryzacyjnym (EV, EHV) i medycznym. Rocznie produkowane jest ok. 17,5 kt/rok LMO (ok. 5% całego rynku) głównie w Chinach i Japonii [4]. Niemal wszyscy rynkowi producenci LMO otrzymują go w formie stechiometrycznej, a do jego produkcji stosują wysokotemperaturowe syntezy ceramiczne, w wyniku których powstaje niskiej jakości, zanieczyszczony i gruboziarnisty produkt o szerokim rozkładzie wielkości ziaren. Bardziej powszechne stosowanie ogniw opartych na LMO oraz wykorzystanie ich w innych obszarach gospodarki jest silnie ograniczone przez małą trwałość takich systemów, wynikającą z niestabilności strukturalnej stechiometrycznego spinelu $LiMn_2O_4$. Materiał ten charakteryzuje się odwracalnym przejściem fazowym pomiędzy strukturą regularną (Fd-3m), a rombową (Fddd), które przebiega w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej [20], [21]. Przejście to związane jest z dystorsją Jahna-Tellera wysoko spinowych jonów Mn^{3+}, a w jego wyniku obserwowany jest spadek pojemności materiału w kolejnych cyklach ładowania/rozładowania [17], [18], [20], [21]. Dodatkowo LMO ma ograniczoną stabilność względem organicznych rozpuszczalników stosowanych powszechnie w ciekłych elektrolitach ogniw Li-ion. Kationy manganu Mn(III) znajdujące się na powierzani materiału mogą ulegać reakcji dysproporcjonowania ($2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$) i w kontakcie z elektrolitem przechodzić do roztworu w postaci rozpuszczalnych w elektrolicie kationów Mn^{2+} [22]. Zjawisko to prowadzi nie tylko do korozji materiału katodowego lecz jednocześnie znacząco wpływa na właściwości elektryczne elektrolitu i pracę elektrochemiczną materiału anodowego, na którym dochodzi do elektrodepozycji metalicznego manganu [23].

Stabilizacja strukturalna materiału LMO możliwa jest przez zaburzenie uporządkowania dalekozasięgowego sieci krystalicznej. Efekt ten osiągnąć można przez domieszkowanie w podsieci kationowej lub anionowej. Najczęściej stosowanymi modyfikacjami LMO jest domieszka w podsieci Mn^{3+} takimi pierwiastkami jak Mg, Al, Ni, Zn, Ti, Fe, Co, Cu czy Cr [24], [25], która prowadzi do wydajnej stabilizacji struktury. Wprowadzenie nieaktywnych kationów w pozycje Mn(III) wiąże się ze zmniejszeniem pojemności elektrochemicznej materiału co niekorzystnie wpływa na i tak ograniczoną gęstość magazynowanej energii. Z drugiej strony, wprowadzenie aktywnych kationów metali przejściowych, np. Ni^{2+} może podnosić gęstość magazynowanej energii przez podniesienie potencjału reakcji redox (dla Ni^{2+}/Ni^{4+} 4,5-4,8 V względem 4,1-4,2 V dla pary Mn^{3+}/Mn^{4+}). Stąd, układy LMNO, gdzie ¼ atomów manganu zastąpiona jest atomami niklu jest obecnie postrzegany jako najbardziej obiecujący katodowy układ spinelowy. Niestety, materiał ten, wraz z rosnącą zawartością niklu staje się bardziej kosztowny i mniej przyjazny dla środowiska naturalnego. Dodatkowo, stała praca przy tak wysokim potencjale (ok. 4,8V) powoduje przyspieszony rozkład standardowych składników

elektrolitu na powierzchni materiału katodowego, znacząco zmniejszając trwałość i bezpieczeństwo pracy baterii [26].

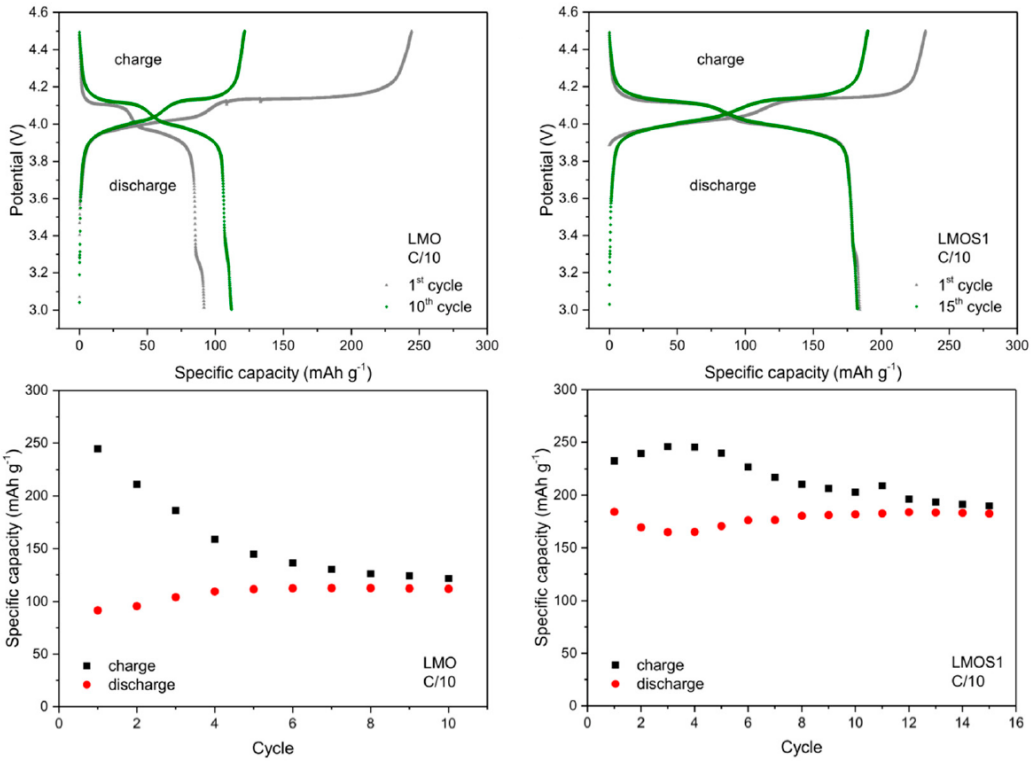
Struktura spinelu LMO, ze względu na bardzo wysoką stabilność oraz łatwość formowania i modyfikacji w szerokim zakresie składów, jest bardzo dobrą bazą do projektowania i otrzymywania materiałów elektrodowych o unikalnych właściwościach elektrochemicznych.

c. Modyfikacje spinelowych materiałów katodowych

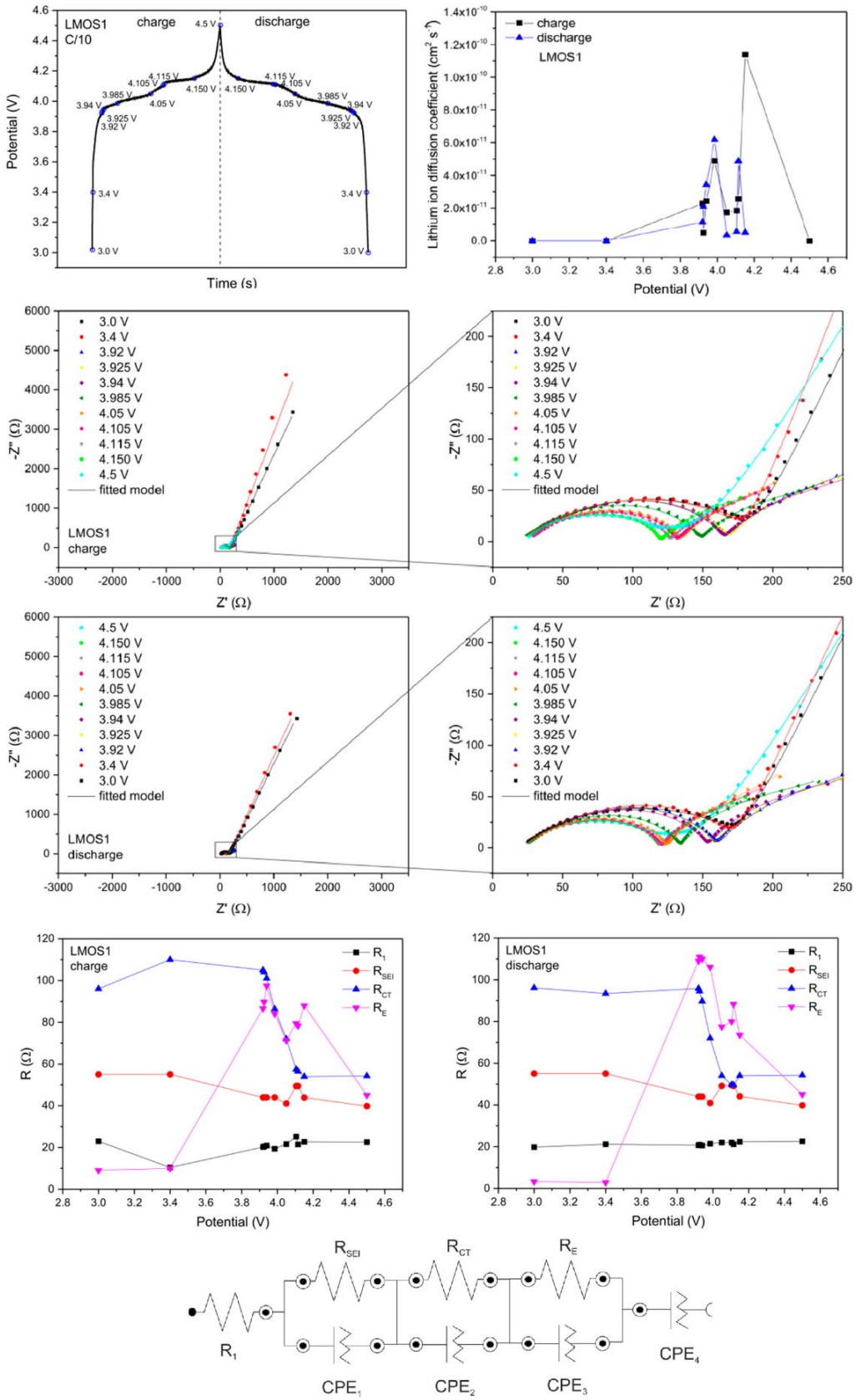
Główną częścią niniejszego projektu habilitacyjnego są badania naukowe nad modyfikowanymi materiałami spinelowymi. W toku prac nad tymi układami skupiłem się na dwóch typach modyfikacji. Pierwszy polega na domieszkowaniu materiału LMO takimi pierwiastkami jak K, Ni i S. Drugi skupia się na modyfikacji powierzchni ziaren spinelu przez pokrywanie jej nanometryczną warstwą węgla pirolitycznego.

Prace nad modyfikacją materiałów spinelowych rozpocząłem po zakończeniu doktoratu, w 2015 r., wraz z przygotowaniem wniosku projektowego *„Opracowanie technologii wytwarzania ekologicznego nanomateriału LMOS do zastosowania w tanich akumulatorach Li-ion*” (LIDER/463/L-6/14/NCBR/2015). Pierwsze działania w ramach tego projektu polegały na potwierdzeniu unikalnych właściwości strukturalnych, charakteryzacji właściwości elektrochemicznych, optymalizacji składu oraz procesu preparatyki spinelu litowo-manganowego domieszkowanego siarką $LiMn_2O_{4-x}S_x$ (LMOS),.

Pierwsza praca (H1) wchodząca w skład cyklu habilitacyjnego skupia się na właściwościach elektrochemicznych materiału LMOS o składzie $LiMn_2O_{3,99}S_{0,01}$. W ramach tych badań,



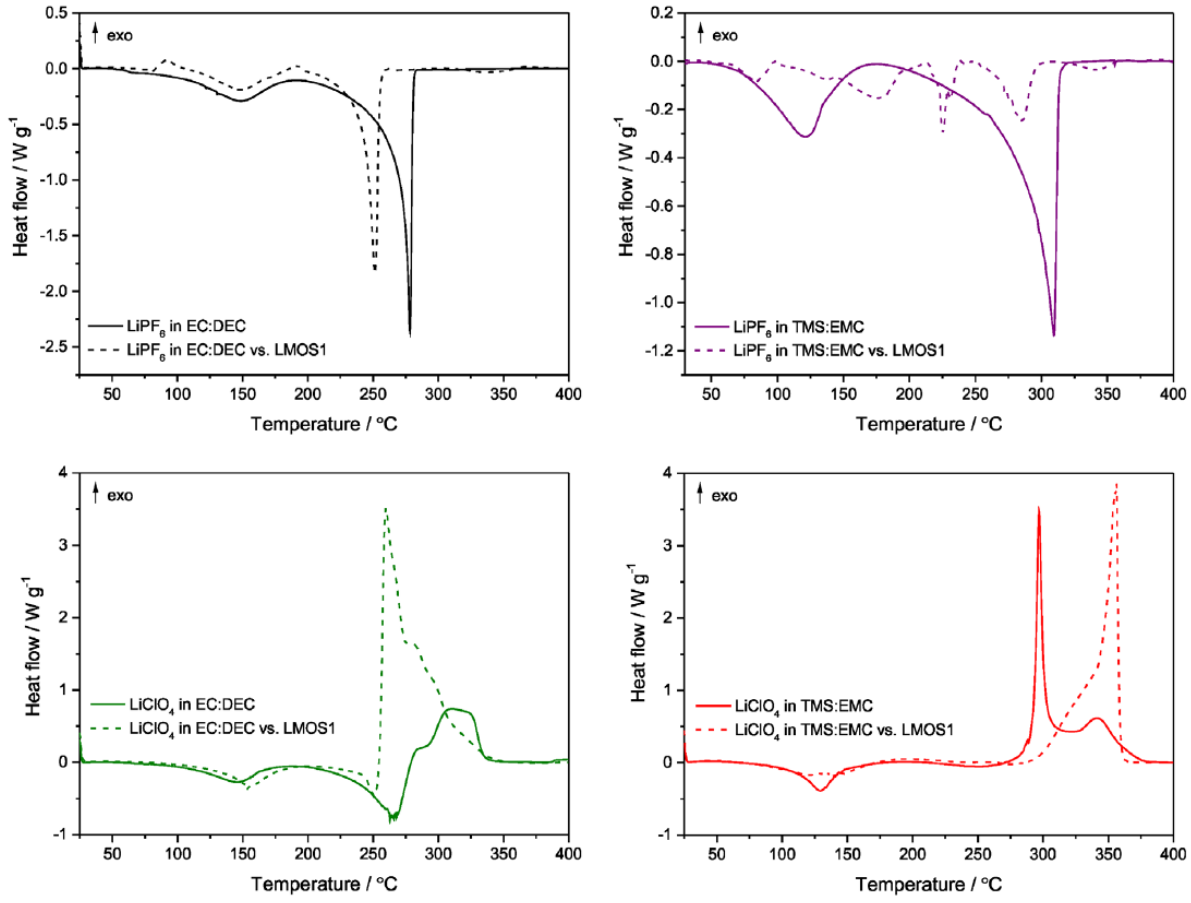
Rys. 1. Wyniki galwanostatycznych testów ładowania/rozładowania pod obciążeniem prądowym C/10 stechiometrycznego spinelu $LiMn_2O_4$ (LMO) oraz modyfikowanego spinelu $LiMn_2O_{3,99}S_{0,01}$ (LMOS); *[Praca H1]*



Rys. 2. Wyniki testów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej materiału spinelu $LiMn_2O_{3,99}S_{0,01}$ (LMOS) Od góry: krzywa potencjału z zaznaczonymi punktami pomiarowymi EIS oraz zmiana współczynnika dyfuzji w zakresie potencjałów pracy ogniwa 3,0-4,7 V; widma EIS i charakteryzacja oporów w układzie podczas ładowania/rozładowania ogniwa oraz obwód zastępczy zaproponowany dla otrzymanych widm *[Praca H1]*

elektrody z materiału LMOS analizowane są w standardowych półogniwach litowych (anoda z metalicznego litu, 1M $LiPF_6$ w EC:DEC jako roztwór elektrolitu) z wykorzystaniem galwanostatycznych testów ładowania/rozładowania oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Badania galwanostatyczne potwierdziły bardzo wysoką pojemność oraz stabilność otrzymanego materiału w pierwszych cyklach pracy (Rys. 1).

Unikatowe badania EIS, w których analiza spektroskopowa prowadzona jest w różnych stanach naładowania ogniwa (SOC - *State of Charge*), łącznie 11 punktów, podczas inicjacyjnego cyklu pracy (Rys. 2), wykazały wpływ siarki na stabilizację powierzchni materiału względem agresywnych składników elektrolitu. Materiał LMOS ulega pasywacji z wytworzeniem stabilnej warstwy SEI (*Solid Electrolyte Interface*, dla materiałów katodowych czasami zwana również CEI - *Cathode Electrolyte Interface*), która w przeciwieństwie do niedomieszkowanego LMO, zapewnia wysoką odwracalność kulombowską i stabilność w kolejnych cyklach pracy. Badania EIS wykazały jednocześnie, iż poprawa stabilności przez wprowadzenie siarki do układu, realizowana jest kosztem właściwości transportowych materiału. Dodatek większego atomu siarki w podsieć tlenu powoduje zaburzenie uporządkowana dalekozasięgowego, które przez ograniczanie efektu Jahna-Tellera stabilizuje strukturę. Jednocześnie to samo zaburzenie strukturalne ogranicza dyfuzyjność jonów litu powodując spadek współczynnika dyfuzji w kluczowym zakresie potencjałów pracy (3,5-4,3 V).

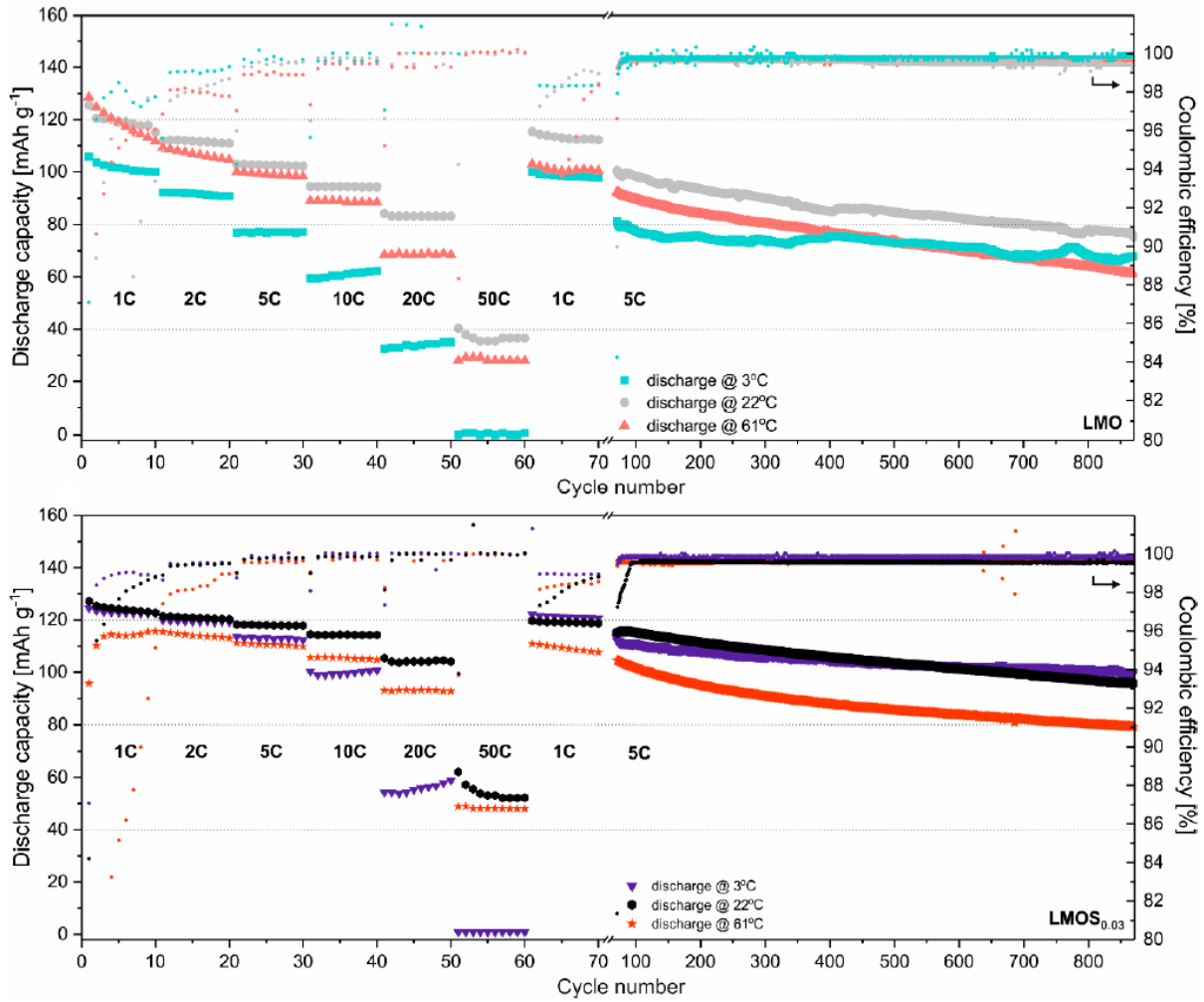


Rys. 3. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej wybranych elektrolitów oraz ich stabilności względem spineli LMOS. *[Praca H2]*

W kolejnym etapie badań, których wyniki zaprezentowane są w pracy H2, analizowane były właściwości materiału LMOS w środowisku wybranych elektrolitów do ogniw litowo-jonowych. Elektrolity zostały dobrane tak, aby obejmowały najbardziej popularne sole litowe ($LiPF_6$ oraz $LiClO_4$) oraz kompozycje rozpuszczalników (EC:DEC, TMS:EMC). Badania obejmowały galwanostatyczne testy półogniw, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną oraz analizę DSC dającą wgląd w bezpieczeństwo pracy badanych układów (Rys. 3).

Otrzymane wyniki wykazały wysoką stabilność termiczną i chemiczną materiału LMOS we wszystkich badanych elektrolitach. Najwyższą pojemność elektrochemiczną oraz odwracalność pracy uzyskano w ogniwach wykorzystujących roztwór $LiPF_6$ w EC:DEC, co wynika z najwyższej stabilności warstwy pasywacyjnej powstającej w tym układzie.

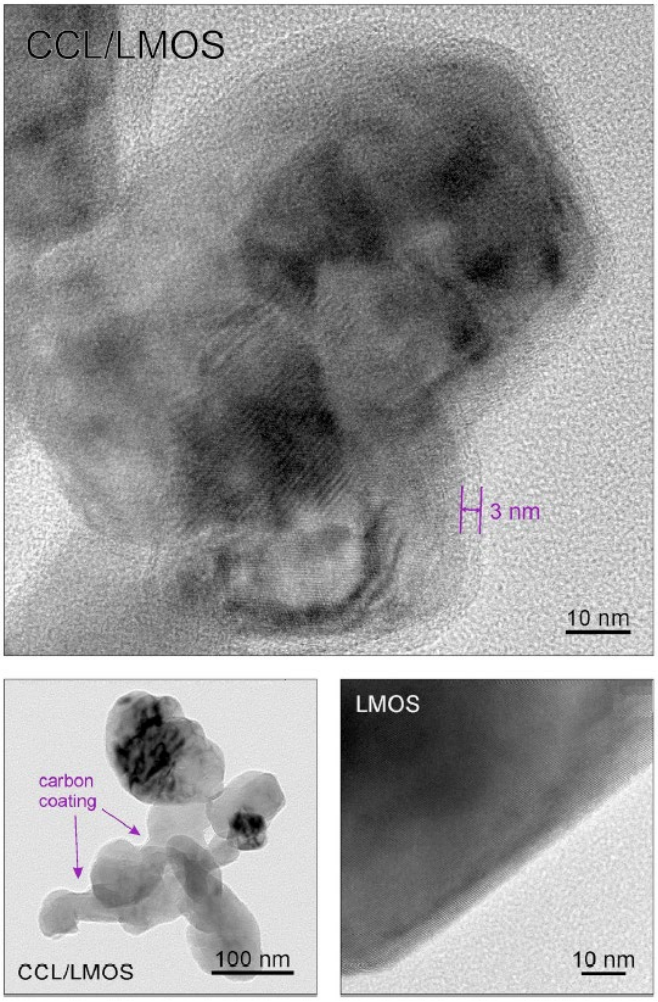
Kolejne badania materiału LMOS (praca H3) skupiały się na potwierdzeniu jego właściwości elektrochemicznych w długoterminowych galwanostatycznych testach ładowania/ rozładowania. Przeprowadzono 870 cykli w trzech wybranych temperaturach pracy (3, 22 i 61 °C) przy różnych obciążeniach prądowych od 1C do 50C (gdzie 1C to prąd niezbędny do naładowania lub rozładowania materiału aktywnego do pojemności teoretycznej w czasie 1 godziny), rys. 4.



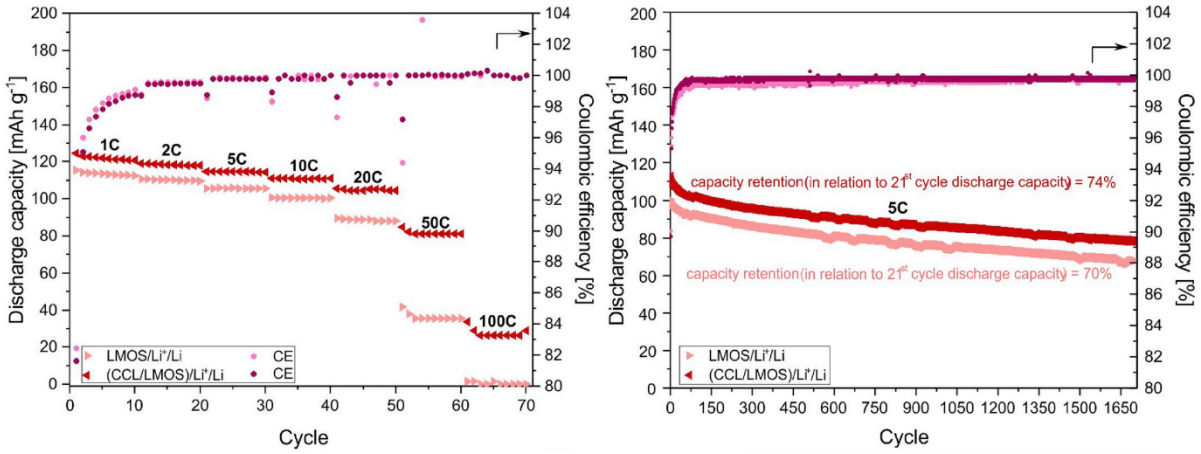
Rys. 4. Długoterminowe galwanostatyczne testy ładowania/rozładowania półogniw LMO i LMOS w różnych warunkach pracy. *[Praca H3]*

Badania te potwierdziły przewagę materiału LMOS nad niemodyfikowanym LMO we wszystkich warunkach badawczych. Jednocześnie wykazano, że LMOS zachowuje aż 73% swojej wyjściowej pojemności po 850 cyklach pracy w bardzo trudnych warunkach. Stałe obciążenie ogniwa prądem 5C (pełne ładowanie lub rozładowanie ogniwa w czasie 12 minut) szczególnie w podwyższonej temperaturze 61 °C to ekstremalne warunki pracy magazynu energii, znacząco przyspieszające starzenie układu. Dodatkowo, w pracy H3 opublikowano wyniki badań woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz EIS układów LMO i LMOS. Na podstawie tych wyników, obliczono pozorny współczynnik dyfuzji jonów litu w badanych materiałach dla wszystkich półogniw w różnych warunkach pracy.

Próba poprawy właściwości elektrochemicznych w materiale LMOS, szczególnie dla pracy przy wysokich obciążeniach prądowych, doprowadziła do badań nad modyfikacją powierzchniową materiałów spinelowych. Pokrywanie materiałów elektrodowych przewodzącą warstwą węglową (*CCL – Conductive Carbon Layer*) jest sprawdzoną metodą na poprawę właściwości transportowych elektrody, stosowaną szczególnie dla słabo przewodzących materiałów elektrodowych, jak w przypadku materiałów polianionowych (np. LFP) [27]–[29]. W celu pokrycia materiału spinelowego warstwą przewodzącego węgla wraz z Krystianem Chudzikiem opracowałem nową metodę formowania węgla pirolitycznego z polimerowego prekursora. Metoda ta bazuje na opatentowanej w naszym zespole technologii formowania warstw węglowych z hydrofilowych polimerów na materiałach elektrodowych [29]–[31]. Polega na impregnacji materiału aktywnego wodnym roztworem poli-N-winyloformamidu (PNVF) z dodatkiem kwasu piromelitowego (PMA) i następnej pirolizie otrzymanego prekursora w warunkach beztlenowych [29]–[33]. W przypadku materiałów krzemianowych (Li_2MnSiO_4, Li_2FeSiO_4) lub fosforanowych ($LiFePO_4$), dla których ta metoda została opracowana, wysoka stabilność polianionów (SiO_4^{-4} oraz PO_4^{-3}) w warunkach redukcyjnych pozwala na pirolizę polimeru na powierzchni tych materiałów aktywnych bez wpływu na ich skład i strukturę. Niska stabilność spinelu w warunkach redukcyjnych i możliwość



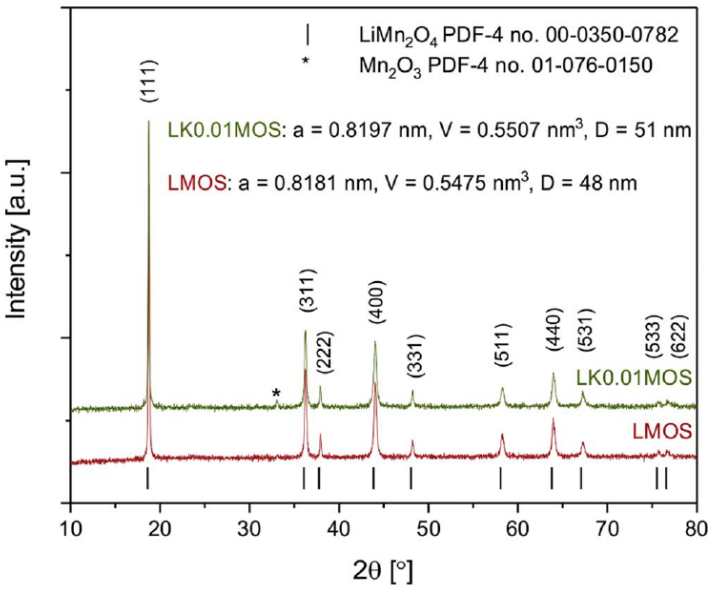
Rys. 5. Mikrografie transmisyjnej mikroskopii elektronowej kompozytu CCL/LMOS. *[Praca H4]*



Rys. 6. Galwanostatyczne testy ładowania/rozładowania materiałów LMOS i CCL/LMOS. *[Praca H4]*

powstawania struktur Li-Mn-O w bardzo szerokim zakresie niestechiometrii tlenowej uniemożliwia bezpośrednią pirolizę polimeru w warunkach beztlenowych.

W pracy H4 przedstawiono metodę otrzymywania, właściwości strukturalne oraz elektrochemiczne kompozytu elektrodowego CCL/$LiMn_2O_{3,99}S_{0,01}$. Wyjściowy materiał LMOS był impregnowany w 5% wodnym roztworze PNVF z dodatkiem PMA (5% wag.), a następnie zagęszczany przez odparowanie wody z zachowaniem homogeniczności zawiesiny. Otrzymany prekursor był przetwarzany termicznie w 355 °C przez 30 minut w atmosferze powietrza, bez wymuszonego przepływu gazu. Takie warunki pozwalają na częściowe zwęglenie polimeru bez zniszczenia materiału spinelowego. Powstająca warstwa węglowa o grubości 2-3 nm jednorodnie pokrywa powierzchnię materiału aktywnego (Rys. 5) i wydajnie poprawia właściwości transportowe. Badania spektroskopią impedancyjną ogniw bazujących na kompozycie CCL/$LiMn_2O_{3,99}S_{0,01}$ potwierdziły obniżenie oporu wewnętrznego katody, a galwanostatyczne testy ładowania/rozładowania wykazały, że materiał ten charakteryzuje się wyższą pojemnością przy wszystkich badanych obciążeniach prądowych, szczególnie dla ekstremalnie wysokich prądów rzędu 100C (ładowanie/rozładowanie ogniwa 36 sekund) (Rys. 6.).



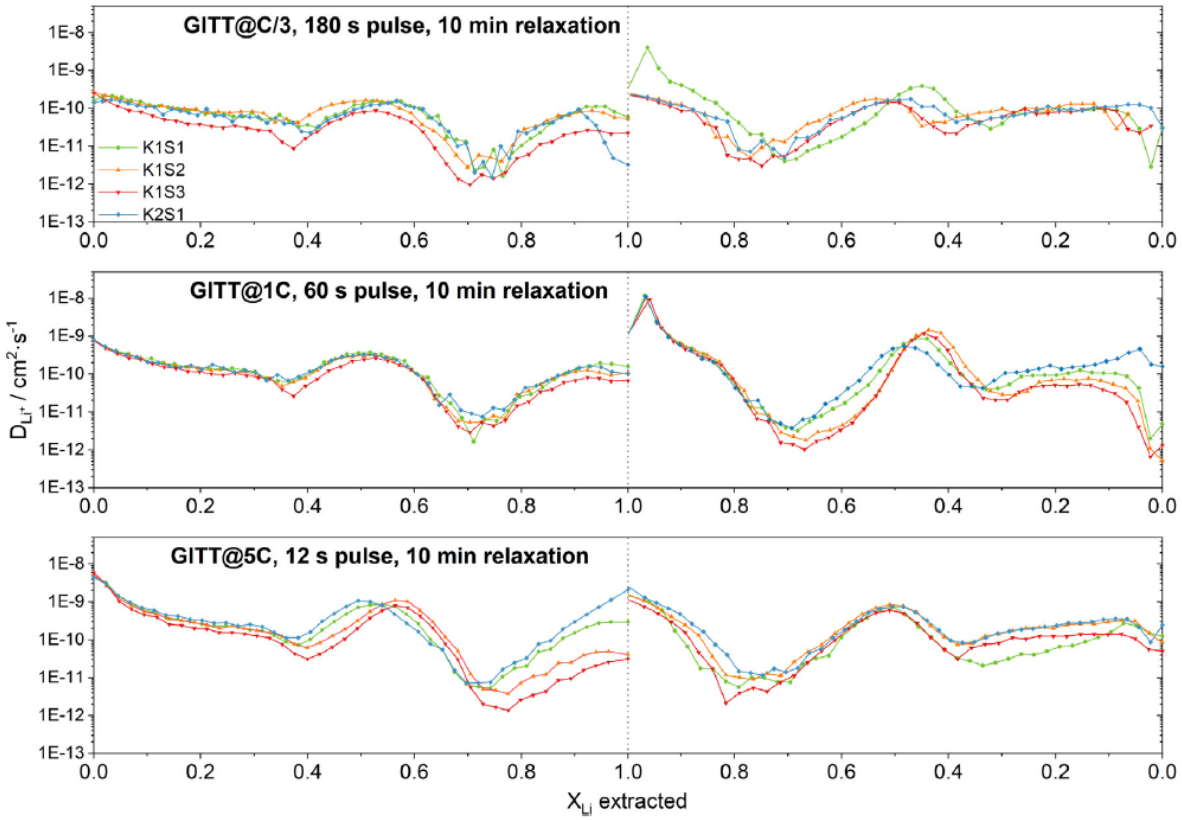
Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów LMOS i LKMOS z zaznaczonymi parametrami sieci krystalicznej. *[Praca H5]*

Równolegle do prac badawczych nad kompozytami CCL/LMOS prowadzono badania nad poprawą właściwości transportowych materiału LMOS przez domieszkowanie jego struktury potasem w

podsieci litu. W pracy H5 i H6 zebrano wyniki analizy strukturalnej i elektrochemicznej materiałów $Li_{1-z}K_zMn_2O_{4-x}S_x$ (LKMOS).

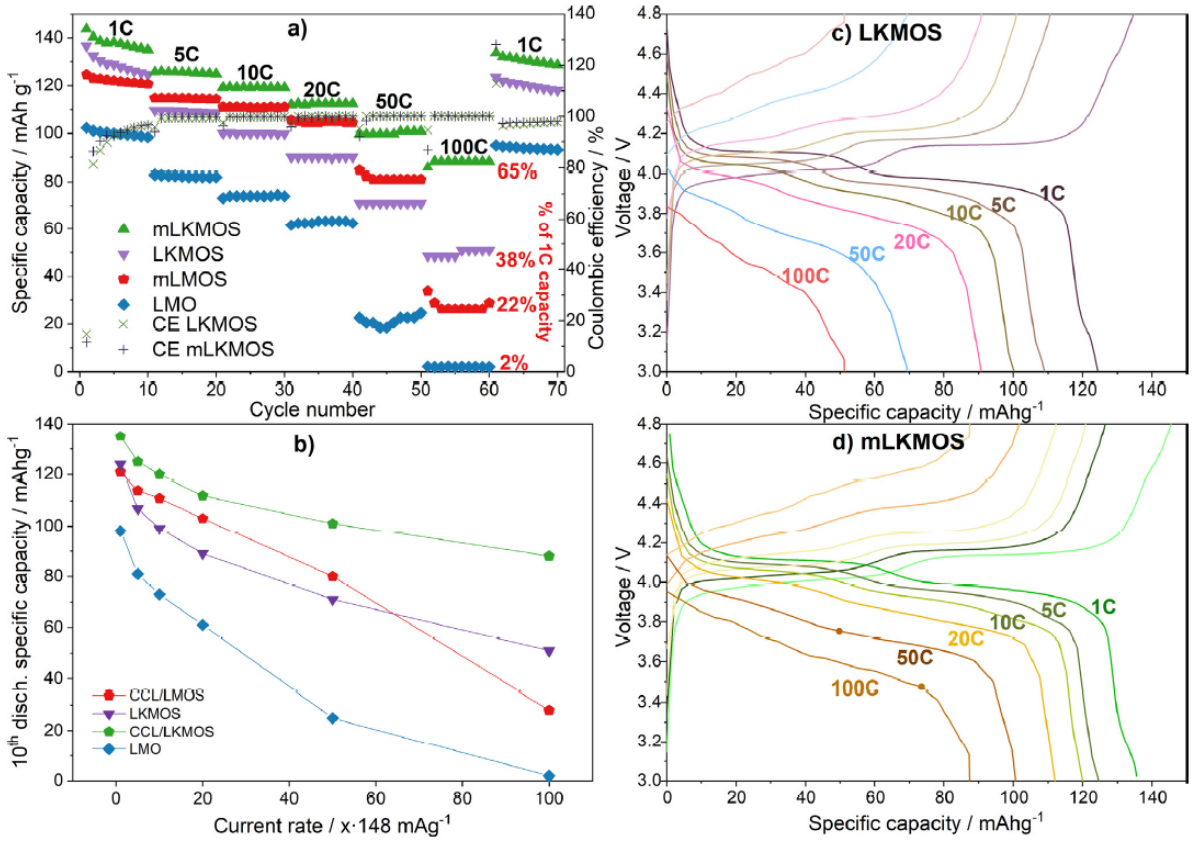
Promień jonowy K^+ jest 1,7x większy niż Li^+, stąd wprowadzenie takiej domieszki powoduje rozpychanie struktury krystalicznej i wzrost parametru sieciowego materiału (Rys. 7). Zwiększona przestrzeń w kanałach dyfuzji jonów litu wpływa na wzrost ruchliwości Li^+ i co za tym idzie, wzrost współczynnika dyfuzji Li^+ w domieszkowanym materiale (Rys. 8). Badania przewodnictwa elektrycznego (EC) w zakresie temperatur -20 – 40°C oraz woltamperometrii cyklicznej (CV) wykazał niemal dwukrotny wzrost przewodnictwa oraz współczynnika dyfuzji jonów litu, dla materiału do którego wprowadzono zaledwie 0,01 mola potasu. Dalsze badania z zastosowaniem metod in-situ EIS oraz miareczkowania elektrochemicznego (*GITT - Galvanostatic Intermittent Titration Technique*) wykazały, że domieszka potasu wpływa nie tylko na mobilność jonów litu ale także na przewodnictwo elektronowe materiału spinelowego, pozwalając na prowadzenie szybkich reakcji elektrodowych nawet w silnie zdelitowanym LKMOS. Ponadto, badania te pozwoliły na zaproponowanie optymalnej kompozycji układu LKMOS - $Li_{0,98}K_{0,02}Mn_2O_{3,99}S_{0,01}$, który zachowuje do 71% wyjściowej pojemności rozładowania przy wzroście prądu pracy z C/3 do 20C.

Kolejny etap badań nad ultraszybkimi materiałami elektrodowymi skupiał się na modyfikacji powierzchniowej domieszkowanego materiału LKMOS. Symultaniczne połączenie poprawy właściwości transportowych na powierzchni i w objętości materiału katodowego doprowadziło do otrzymania materiału mLKMOS (0,2wt.%CCL/$Li_{0,99}K_{0,01}Mn_2O_{3,99}S_{0,01}$)



Rys. 8. Zmiana współczynnika dyfuzji jonów litu w funkcji zawartości litu dla materiałów K1S1, K1S2, K1S3 oraz K2S1 ($Li_{1-z}K_zMn_2O_{4-x}S_x$, 0,01 ≤ z ≤ 0,02, 0,01 ≤ x ≤ 0,05) obliczona z wyników GITT. *[Praca H6]*

zdolnego do odwracalnej pracy z 65% wyjściowej pojemności (1C) pod obciążeniem prądowym 100C (praca H7). Materiał ten został scharakteryzowany strukturalnie (XRD, TEM, XPS, EA, TG) oraz elektrochemicznie (galwanostatyczne testy ładowania/rozładoania, EIS, CV) wraz z długoterminową analizą stabilności pracy (ok. 1000 cykli) w temperaturach z zakresu 4-65 °C, potwierdzając jego unikalne właściwości (Rys. 9).



Rys. 9. Porównanie właściwości elektrochemicznych materiałów LMO, mLMOS, LKMOS i mLKMOS. *[Praca H7]*

W celu zwiększenia gęstości energii magazynowanej w badanych układach otrzymano grupę materiałów dodatkowo modyfikowanych przez wprowadzenie kationów niklowych (Ni^{+2}) na niskim stopniu utlenienia w podsieć manganową struktury spinelu. Badania te doprowadziły do otrzymania materiałów $LiMn_{2-y}Ni_yO_{3,99}S_{0,01}$ (0,1≤x≤0,5) LMNOS oraz $Li_{0,99}K_{0,01}Mn_{1,9}Ni_{0,1}O_4$ LKMNO.

Prace H8 i H9 zbierają wyniki analiz strukturalnych i elektrochemicznych materiałów LMNOS. W badaniach tych wykazano użyteczność zaproponowanej syntezy zol-żel do otrzymywania wysokonapięciowych materiałów klasy LMNO. Homogeniczne wprowadzenie kationów niklowych do struktury spinelu zostało potwierdzone w badaniach elektrochemicznych (galwanostatyczne testy ładowania/rozładowania, CV) oraz strukturalnych (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną EDS).

Dla spineli o dużej zawartości niklu w strukturze zaobserwowano znaczny spadek pojemności materiału, pomimo wzrostu udziału wysokonapięciowego zakresu pracy ogniwa (pochodzącego od aktywności jonów niklowych). Najbardziej wydajną, z grupy materiałów LMOS, okazała się kompozycja $LiMn_{1,9}Ni_{0,1}O_{3,99}S_{0,01}$ (LMN1OS), której została poświęcona w

całości praca H9. Badania potwierdziły pozytywny wpływ dodatku siarki na stabilizację powierzchni materiału w ogniwie z elektrolitem bazującym na $LiPF_6$. LMN1OS jest w stanie zachować 91,2% swojej wyjściowej pojemności po 100 cyklach pod stałym obciążeniem 2C.

Dalsza modyfikacja układu LMN1OS, mająca na celu poprawę właściwości transportowych, doprowadziła do otrzymania materiału $Li_{0,99}K_{0,01}Mn_{1,9}Ni_{0,1}O_4$ LKMNO. Materiał ten wykazuje nietypowe właściwości elektrochemiczne i zupełnie nowy mechanizm pracy w trakcie ładowania/rozładowania w półogniwie litowym. Opis wyników badań nad układem LKMNO został przedstawiony w kolejnym podrozdziale 4c3. d.

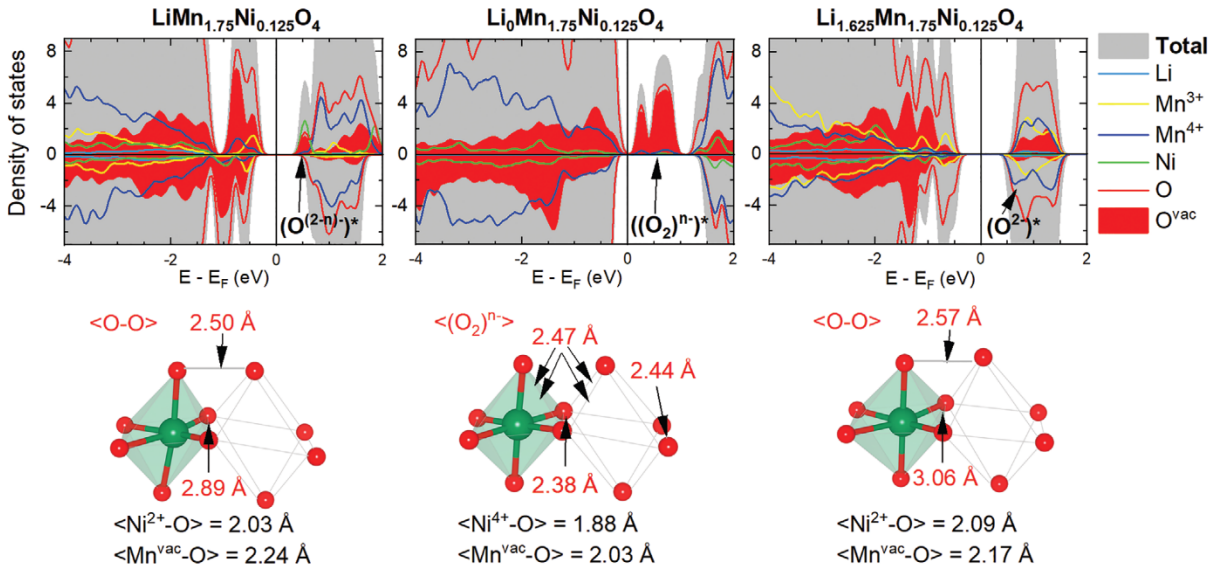
Przeglądowa publikacja H10 bezpośrednio dotyczy zrównoważonych technologii materiałowych dla systemów LIB. W pracy tej zebrane zostały najważniejsze osiągnięcia naukowe (na rok 2018) dotyczące modyfikacji materiałów spinelowych, modyfikacji układów polianionowych oraz wybranych materiałów węglowych pochodzenia botanicznego stosowanych w akumulatorach litowych.

d. Mieszana aktywność kationowo-anionowa w układach spinelowych

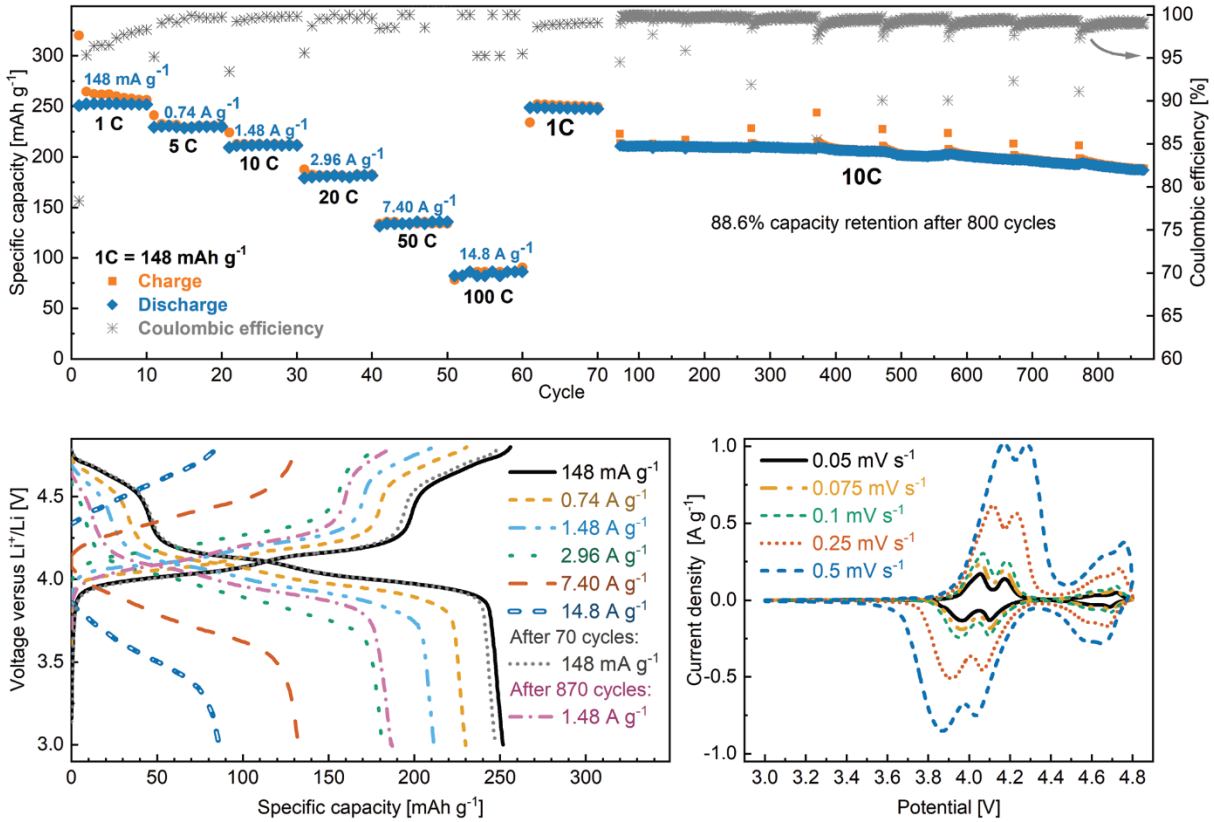
Badania nad domieszkowaniem struktury spinelu LMO z użyciem metody zol-żel doprowadziły do otrzymania układu $Li_{0,99}K_{0,01}Mn_{1,9}Ni_{0,1}O_4$ (LKMNO) o unikalnych właściwościach. Materiał ten, badany w układzie półogniwa z anodą litową, wykazuje do 170% swojej teoretycznej pojemności z zachowaniem analogicznego przebiegu krzywej potencjału. Taka charakterystyka materiału katodowego nie była dotychczas znana. Wieloletnie badania uwzględniające charakteryzację strukturalną (XRD, ex-situ XRD, ex-situ ICP-LA MS, TEM, XPS, ex-situ XPS, DSC), elektrochemiczną (galwanostatyczne testy ładowania/rozładowania, CV, EC) oraz modelowanie komputerowe (DFT), doprowadziły do zaproponowania nowego mechanizmu pracy zdefektowanego materiału LKMNO, opisanego w artykule H11.

Zdefektowana struktura spinelu, zawierająca wakancje kationowe, zdolna jest do odwracalnej reakcji redox biegnącej na anionie tlenowym ($2O^{-}/O_2^{2-}$). Reakcja ta jest mediowana przez jon metalu przejściowego $Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$ lub Mn^{3+}/Mn^{4+} dzięki czemu biegnie przy potencjale utleniania/redukcji tych kationów i nie jest ograniczona kinetycznie, tak jak w przypadku warstwowych materiałów katodowych z aktywnym anionem tlenowym (Li-rich NMC) [34]. Wakancje kationowe w sieci krystalicznej materiału, które powstają w trakcie syntezy i optymalizowane są na etapie finalnej obróbki termicznej prekursora żelowego, tworzą w strukturze niezbędną przestrzeń na akumulację nadmiarowego litu. Obliczenia DFT wykazały, że wytworzenie wakancji w pozycji kationu manganu generuje wolną parę elektronową (|O-2p) na każdym atomie tlenu otaczającym taką wakancję. Pojawianie się wolnej pary elektronowej umożliwia reakcję redoks anionu tlenowego. Jednocześnie, obecność kationów niklu na niskim stopniu utlenienia (Ni^{2+}), zgodnie z redukcyjnym mechanizmem sprzęgającym, stabilizuje strukturę uniemożliwiając powstawanie niestabilnych anionów $O^{(2-n)-}$ (Rys. 10).

W takim układzie LKMNO aktywność anionu tlenowego obserwowana jest w całym zakresie potencjałów pracy materiału i zachodzi z szybkością przeniesienia ładunku na kationach metali przejściowych ($Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$ lub Mn^{3+}/Mn^{4+}). Brak pętli histerezy krzywej potencjału,



Rys. 10. Parametry struktury elektronowej i krystalicznej w różnych stanach naładowania materiału LKMNO na podstawie modelowania komputerowego DFT. Od lewej: LKMNO po syntezie, LKMNO w stanie pełnego naładowania, LKMNO w stanie pełnego rozładowania. *[Praca H11]*



Rys. 11. Właściwości elektrochemiczne półogniw LKMNO/Li^+/Li. *[Praca H11]*

normalnie obserwowanej podczas aktywności redox anionów tlenowych w materiałach warstwowych [35], zapewnia niespotykaną odwracalność kulombowską w cyklach ładowania/rozładowania. Dodatkowe wprowadzenie niewielkiej ilości potasu do struktury materiału, umożliwia wydajną pracę takiego materiału pod bardzo dużymi obciążeniami prądowymi (do 100C) (Rys. 11).

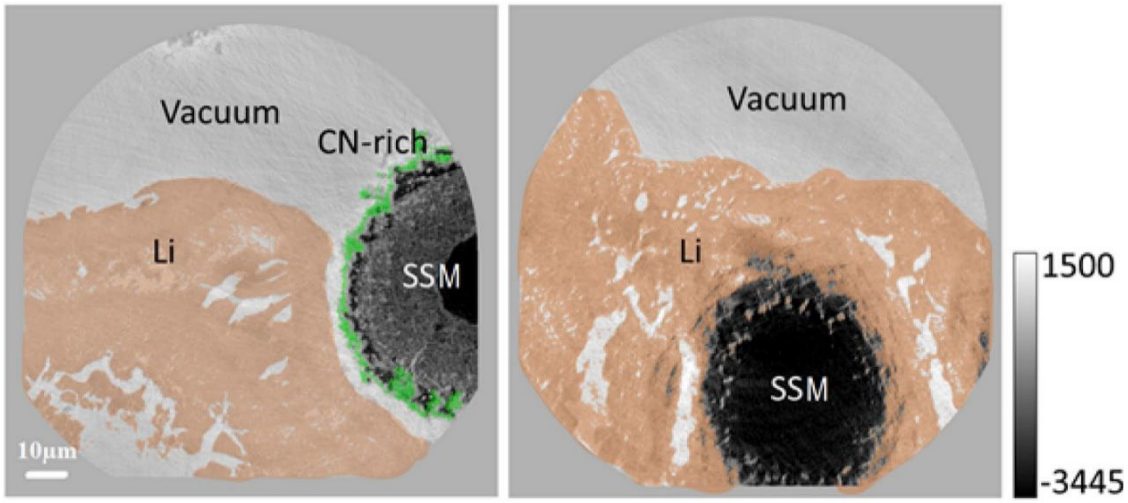
Materiały spinelowe z grupy LKMNO oraz sposób ich wytwarzania zostały opatentowane w Polsce, na terenie Unii Europejskiej, w Stanach Zjednoczonych, Indiach, Japonii oraz Korei Południowej. Dokument H12 zbiera opis zgłoszenia patentowego oraz deklaracje potwierdzające przyznanie patentów na wyżej wymienionych terytoriach. Otrzymane patenty obejmują rodzinę materiałów LKMNO o składzie $Li_{1-x}K_xMn_{2-y}Ni_yO_4$, gdzie $0{,}01 \leq x \leq 0{,}15$, a $0{,}01 \leq y \leq 0{,}2$ otrzymywanych niskotemperaturową metodą zol-żel.

e. Nowoczesne anody litowe

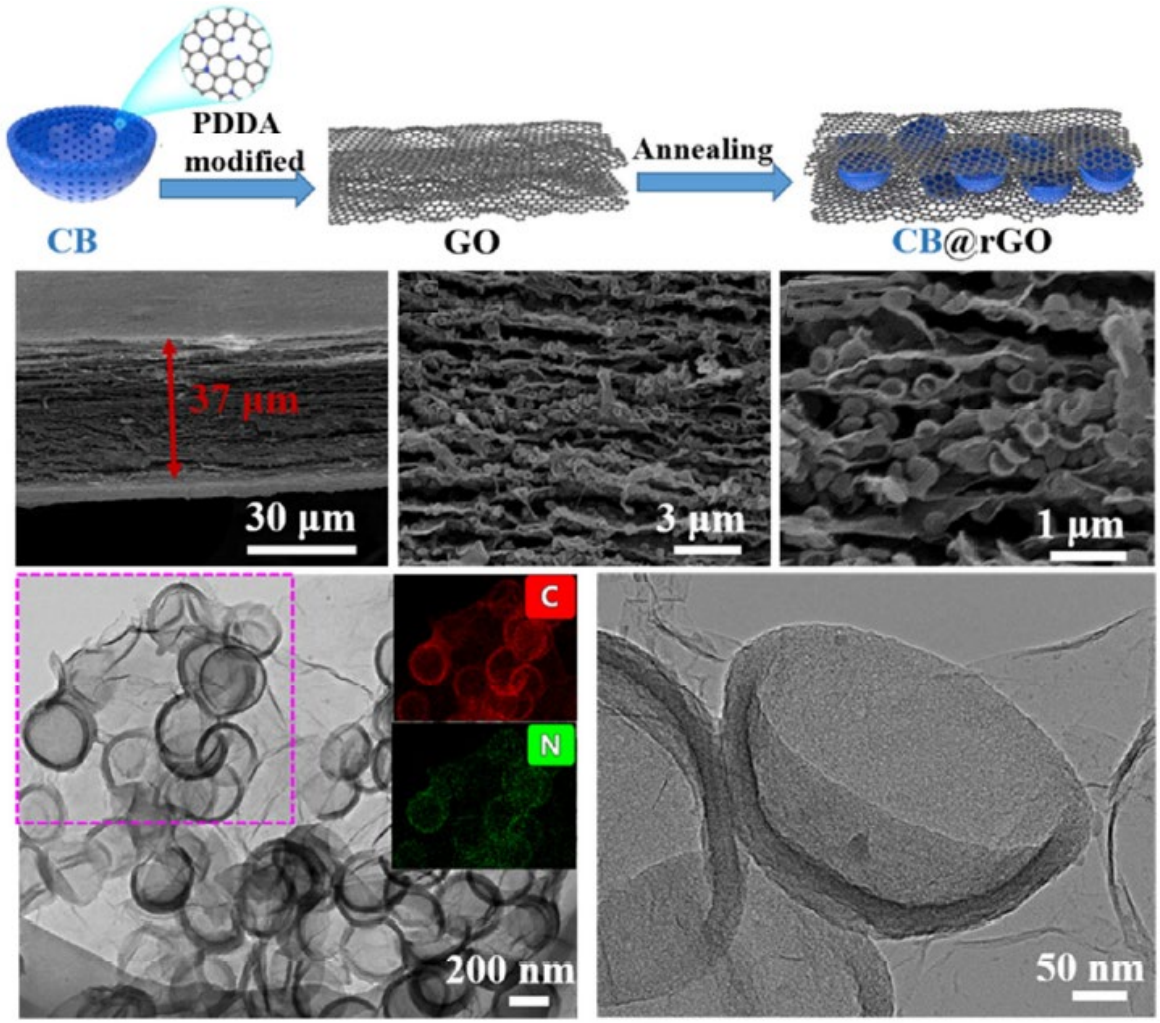
Do osiągnięcia habilitacyjnego wchodzą także dwa artykuły naukowe (H13 i H14) przygotowane w ramach współpracy z partnerami zagranicznymi, których tematem są materiały anodowe o dużej zawartości litu. Współpracę badawczą w tym obszarze nawiązałem mając na celu znalezienia pracującego układu anodowego do systemu LKMNO.

Pełne, komercyjne wykorzystanie materiałów klasy LKMNO możliwe jest tylko w połączeniu z bezpiecznymi anodami, które zawierają w swojej strukturze nadmiarowy lit. Stąd, klasyczne anody węglowe/grafitowe, stopowe (np. Si, C/Si), spinelowe (np. LTO) czy konwersyjne (np. Fe_3O_4, MnO_2) nie mają w tym przypadku zastosowania. Czysty lit metaliczny jest od dawna badany w celu bezpośredniego zastosowania w komercyjnych ogniwach Li-ion zawierających elektrolit ciekły. Niestety, niejednorodny rozkład ładunku na powierzchni takiej anody w trakcie pracy elektrochemicznej, powoduje nierównomierną depozycję litu metalicznego, co prowadzi do niezwykle niebezpiecznego zjawiska wzrostu dendrytycznego [36]. Dodatkowo, znaczna praca objętościowa metalicznej anody litowej w trakcie ładowania/rozładowania ogniwa uniemożliwia funkcjonalne zastosowanie takiego układu, szczególnie w systemach bateryjnych dużej mocy. W pracy H12 i H13 przedstawiono wykorzystanie azotowanego węgla jako bazy materiału anodowego, która zapewnia równomierny rozkład ładunku w trakcie litowania/delitowania anody, ograniczając niekontrolowany wzrost dentrytyczny litu i gwarantując niewielką histerezę krzywej potencjału. W obu pracach stosowano węgiel pirolityczny domieszkowany azotem, w którym potwierdzono obecność azotu w grupach grafitowych, pirolowych i pirydynowych.

W pracy H12, modyfikowanym węglem pokrywany był kolektor prądowy, który następnie wykorzystany był do uformowania funkcjonalnej anody CNSSM (*Carbon-Nitrogen Modified Stainless Steel Mesh*). Badania nanotomografii promieniowaniem X potwierdziły, że matryca stalowa pokryta domieszkowanym węglem zapewnia bardzo dobre środowisko do jednorodnej elektrodepozycji metalicznego litu (Rys. 12). Azot w grupach pirolowych i pirydynowych adsorbuje znaczne ilości Li^+ regulując zarodkowanie i wzrost metalicznego litu, zapewniając stabilną pracę przez ponad 500 cykli ładowania/rozładowania.



Rys. 12. Nanotomografia promieniowania X - wirtualny przekrój poprzeczny przez kompozyt CNSSM-Li (strona lewa) oraz kompozyt CNSSM-Li po 2 godzinach elektrodepozycji litu (1 mA cm^{-2}) – strona prawa. Obszar beżowy – metaliczny lit; obszar zielony – powłoka o dużej zawartości azotowanego węgla; obszar czarny – siatka ze stali nierdzewnej. *[Praca H13]*



Rys. 13. Schemat procesu syntezy kompozytu CB@rGO oraz wybrane mikrografie SEM i TEM kompozytu elektrodowego CB@rGO (wraz z mapą pierwiastkową EDX) [*Praca H14*]

W pracy H13, domieszkowany materiał węglowy został uformowany w puste, porowate miseczki węglowe (*CB - Carbon Bowls*) rozproszone na zredukowanych nanowarstwach grafenowych (rGO) (Rys. 13). Tak zaprojektowana porowata elektroda, z rozbudowanych szkieletem 3D utworzonym z warstw rGO, zapewnia świetne przewodnictwo elektryczne i odpowiednią przestrzeń do odwracalnej elektrodepozycji litu, ograniczając naprężenia struktury w stanie pełnego naładowania. Otrzymany materiał pracuje z bardzo wysoką odwracalnością (ponad 600 cykli@1mA cm^{-2}) i niską histerezą (18mV@1mA cm^{-2}) nawet pod wysokimi obciążeniami prądowymi (do 8 mA cm^{-2}).

f. Półtechniczna synteza zol-żel materiałów spinelowych

W ramach prac nad optymalizacją syntezy zol-żel oraz obróbki termicznej prekursora żelowego opracowano i zbudowano półtechniczną linię do syntezy nanometrycznych materiałów spinelowych. Dokument H15 zawiera skrócony opis czterech kluczowych elementów aparatury niezbędnych do przemysłowej/półprzemysłowej produkcji tej klasy materiałów katodowych. W skład linii syntetycznej wchodzi reaktor cylindryczny do syntezy prekursora, kruszarka szczękowa do jego rozdrabniania oraz dwa typy pieców do wydajnej obróbki termicznej w trybie ciągłym.

Reaktor oraz piec rurowy-obrotowy zostały zaprojektowane specjalnie do tego procesu syntezy przeze mnie, prof. Marcina Molendę oraz Ireneusza Sitkowskiego z firmy Czylok, która również wykonała te elementy aparatury. Piec taśmowy został zaprojektowany w 2015 r. przez prof. Marcina Molendę, mnie, oraz Ireneusza Sitkowskiego do procesu kontrolowanej pirolizy materiałów polimerowych będącej etapem wytwarzania kompozytów elektrodowych CCL. Piec ten został zaadaptowany do pierwszego etapu obróbki termicznej prekursorów żelowych i wykorzystany jako aparatura w linii produkcyjnej spinelowych materiałów elektrodowych. Kruszarka szczękowa jest komercyjnie dostępnym urządzeniem oferowanym przez firmę ECO-LAB.

Warunki procesu syntezy dla układu LMOS zostały zweryfikowane w ramach projektu LIDER/463/L-6/14/NCBR/2015, zaś dla układu LKMNO w ramach projektu Inkubator innowacyjności+ CTT CITTRU UJ pt. „Powiększenie skali procesu wytwarzania materiałów katodowych LKMNO oraz walidacja parametrów użytkowych ogniw akumulatorowych C/Li^+/LKMNO w układzie testowym". W przytoczonej konfiguracji szacowana wydajność linii zapewnia możliwość produkcji do 1 tony materiałów elektrodowych na rok.

4d. **Podsumowanie głównych osiągnięć naukowych:**

W ramach niniejszego projektu habilitacyjnego udało mi się znacznie poszerzyć stan wiedzy dotyczący modyfikacji struktury spinelowej LMO do zastosowań w ogniwach litowo-jonowych. Za pomocą szerokiego spektrum metod badawczych opisano wpływ domieszkowania struktury spinelu potasem, siarką i niklem oraz modyfikacji powierzchni takich materiałów przez pokrywanie jej pirolitycznym węglem. Kluczowym osiągnięciem

w mojej pracy badawczej jest zdefiniowanie nowego mechanizmu ładowania/rozładowania materiału LKMNO o zdefektowanej strukturze spinelowej, w której dochodzi do odwracalnej reakcji redoks anionu tlenkowego, mediowanej przez jon metalu przejściowego. Dodatkowo, przedstawione litowane układy anodowe typu CB@rGO dają szansę na pełne wykorzystanie unikalnych właściwości materiału LKMNO w praktycznej cali LIB. Całość osiągnięcia habilitacyjnego dopina projekt linii do syntezy modyfikowanych materiałów spinelowych zweryfikowany dla dwóch układów katodowych: LMOS i LKMNO oraz dokumentacja patentowa rodziny spineli $Li_{1-x}K_xMn_{2-y}Ni_yO_4$.

4e. Bibliografia

[1] Y. Zhao *et al.*, "A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling," *Sustainable Chemistry*, vol. 2, no. 1, pp. 167–205, Mar. 2021, doi: 10.3390/suschem2010011.

[2] M. Armand and J.-M. Tarascon, "Building better batteries.," *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–7, Feb. 2008, doi: 10.1038/451652a.

[3] K. Edström *et al.*, "BATTERY 2030+ Roadmap," p. 83, 2020.

[4] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030," 2019.

[5] U. Department of Energy, "Energy Storage Grand Challenge: Energy Storage Market Report," 2020. [Online]. Available: https://energy.gov/energy-storage-grand-challenge/downloads/energy-storage-

[6] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, and D. Aurbach, "Review—Recent Advances and Remaining Challenges for Lithium Ion Battery Cathodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 1, pp. A6220–A6228, 2017, doi: 10.1149/2.0351701jes.

[7] R. V. Moshtev, P. Zlatilova, V. Manev, and A. Sato, "The LiNiO2 solid solution as a cathode material for rechargeable lithium batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 2, pp. 329–333, Apr. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02094-J.

[8] S. Yamada, M. Fujiwara, and M. Kanda, "Synthesis and properties of LiNiO2 as cathode material for secondary batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 2, pp. 209–213, Apr. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02068-E.

[9] C. Masquelier and L. Croguennec, "Polyanionic (Phosphates , Silicates , Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries," *Chemical Reviews*, 2013.

[10] X.-L. Wu, L.-Y. Jiang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, "LiFePO 4 Nanoparticles Embedded in a Nanoporous Carbon Matrix: Superior Cathode Material for Electrochemical Energy-Storage Devices," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2710–2714, Jul. 2009, doi: 10.1002/adma.200802998.

[11] Z. Li, D. Zhang, and F. Yang, "Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO4 as one promising cathode material," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 10, pp. 2435–2443, Feb. 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3316-z.

[12] J. Wang and X. Sun, “Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO4 cathode materials for lithium-ion batteries,” *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 1, p. 5163, 2012, doi: 10.1039/c1ee01263k.

[13] R. Shahid and S. Murugavel, “Particle size dependent confinement and lattice strain effects in LiFePO4.,” *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 15, no. 43, pp. 18809–14, Nov. 2013, doi: 10.1039/c3cp52953c.

[14] M. Molenda *et al.*, “Carbon nanocoatings for C/LiFePO4 composite cathode,” *Solid State Ionics*, vol. 20, pp. 4–7, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.03.003.

[15] G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, and D. Zane, “STORAGE CHARACTERISTICS OF CATHODES FOR Li-ION BATTERIES,” 1996.

[16] G. G. Amatucci *et al.*, “Materials’ effects on the elevated and room temperature performance of C/LiMn204 Li-ion batteries,” 1997.

[17] A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, and K. Sekai, “Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O.” [Online]. Available: www.elsevier.comrlocaterjpowsour

[18] E. Iwata, K.-I. Takahashi, K. Maeda, and T. Mouri, “Capacity failure on cycling or storage of lithium-ion batteries with Li-Mn-O ternary phases having spinel-framework structure and its possible solution.” [Online]. Available: www.elsevier.comrlocaterjpowsour

[19] L. Yang, M. Takahashi, and B. Wang, “A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3228–3234, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.014.

[20] M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, and L. M. Proniewicz, “Changes in local structure of lithium manganese spinels (Li:Mn=1:2) characterised by XRD, DSC, TGA, IR, and Raman spectroscopy,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 10, pp. 1761–1768, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.jpcs.2005.09.001.

[21] R. Dziembaj and M. Molenda, “Stabilization of the spinel structure in Li1+δMn2-δO4 obtained by sol-gel method,” in *Journal of Power Sources*, Jun. 2003, vol. 119–121, pp. 121–124. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00139-3.

[22] R. Benedek, “Role of Disproportionation in the Dissolution of Mn from Lithium Manganate Spinel,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 40, pp. 22049–22053, Oct. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b05940.

[23] I. A. Shkrob *et al.*, “Manganese in graphite anode and capacity fade in Li ion batteries,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 42, pp. 24335–24348, Oct. 2014, doi: 10.1021/jp507833u.

[24] Q. Liu, S. Wang, H. Tan, Z. Yang, and J. Zeng, “Preparation and doping mode of doped LiMn2O4 for Li-ion batteries,” *Energies*, vol. 6, no. 3. MDPI AG, pp. 1718–1730, 2013. doi: 10.3390/en6031718.

[25] L. Hernán, J. Morales, L. Sánchez, E. R. Castellón, and M. A. G. Aranda, “Synthesis, characterization and comparative study of the electrochemical properties of doped lithium manganese spinels as cathodes for high voltage lithium batteries,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 734–741, 2002, doi: 10.1039/b109717m.

[26] J. H. Kim, N. P. W. Pieczonka, and L. Yang, “Challenges and approaches for high-voltage spinel lithium-ion batteries,” *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 10. Wiley-VCH Verlag, pp. 1940–1954, Jul. 21, 2014. doi: 10.1002/cphc.201400052.

[27] A. Abouimrane and M. Armand, “Energy storage View project Organic ionic plastic crystal-polymer composites as solid state electrolytes for Li metal batteries View project SEE PROFILE.” [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/268366644

[28] A. Mauger, C. M. Julien, J. B. Goodenough, and K. Zaghib, “Tribute to Michel Armand: from Rocking Chair – Li-ion to Solid-State Lithium Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 7, p. 070507, Jan. 2020, doi: 10.1149/2.0072007jes.

[29] M. Molenda, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, and M. Drozdek, “A new method of coating powdered supportswith conductive carbon films,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 88, no. 2, pp. 503–506, May 2007, doi: 10.1007/s10973-006-8226-6.

[30] M. Molenda, R. Dziembaj, M. Drozdek, E. Podstawka, and L. M. Proniewicz, “Direct preparation of conductive carbon layer (CCL) on alumina as a model system for direct preparation of carbon coated particles of the composite Li-ion electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 1–6, pp. 197–201, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.ssi.2007.12.034.

[31] M. Molenda, R. Dziembaj, A. Kochanowski, E. Bortel, M. Drozdek, and Z. Piwowarska, “PROCESS FOR THE PREPARATION OF CONDUCTIVE CARBON LAYERS ON POWDERED SUPPORTS,” US8846135, Sep. 30, 2014

[32] M. Molenda *et al.*, “Carbon nanocoatings for C/LiFePO4 composite cathode,” *Solid State Ionics*, vol. 251, pp. 47–50, 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.03.003.

[33] J. Swider, M. Molenda, A. Kulka, and J. Molenda, “Enhancement of electrochemical performance of LiFePO4 nanoparticles by direct nanocoating with conductive carbon layers,” *Functional Materials Letters*, vol. 9, no. 4, Aug. 2016, doi: 10.1142/S1793604716410071.

[34] P. Rozier and J. M. Tarascon, “Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, pp. A2490–A2499, 2015, doi: 10.1149/2.0111514jes.

[35] G. Assat and J. M. Tarascon, “Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries,” *Nature Energy*, vol. 3, no. 5, pp. 373–386, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0097-0.

[36] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, and Q. Zhang, “Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review,” *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 15. American Chemical Society, pp. 10403–10473, Aug. 09, 2017. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

Jako członek Zespołu Technologii Materiałów i Nanomateriałów uczestniczyłem w szeregu projektów i działań badawczych związanych z projektowaniem, otrzymywaniem i charakterystyką nowoczesnych materiałów do magazynowania i przetwarzania energii. Część badań prowadziłem w ośrodkach zagranicznych, w Lawrence Berkeley National Laboratory (Berkeley, USA) oraz na Uniwersytecie w Antwerpii (Antwerpia, Belgia). Do moich najważniejszych osiągnięć poza cyklem habilitacyjnym zaliczyć można:

5a. Badania nad syntezą materiałów elektrodowych w zimnej plazmie

Badania te prowadziłem w ramach realizacji projektu "Mobilność Plus" V MNiSW nr 1670/MOB/V/2017/0 pt.: Zastosowanie zimnej plazmy w syntezie nowych materiałów dla technologii energetycznych zrealizowanego przez 12 miesięcy w latach 2018-2019 w Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, US, którego byłem kierownikiem i głównym wykonawcą. W toku tych badań udało mi się zaprojektować i zbudować wstępną wersję reaktora do syntezy materiałów elektrodowych w zimnej plazmie indukowanej promieniowaniem mikrofalowym. Badania wykazały, że istnieje możliwość syntezy materiałów tlenkowych domieszkowanych fluorem w środowisku niskotemperaturowej plazmy argonowej. Dodatkowo, w trakcie prowadzenia tych badań byłem także zaangażowany w budowę i uruchamianie ultraszybkiego systemu PLD (*Pulsed Laser Deposition*) zaprojektowanego przez dr Joseph B. Franklin.

5b. Badania materiałów węglowych pochodzenia botanicznego do ogniw Li-ion

W ramach bliskiej współpracy z dr Moniką Bakierską byłem zaangażowany w prace badawcze nad syntezą karbożelowych materiałów elektrodowych z różnych rodzajów skrobi (CAG). Wyniki tych badań zostały opublikowane w czterech artykułach naukowych, a procedura syntezy materiałów CAG została opatentowana w USA i Chinach, wraz z intencją przyznania grantu na terenie UE (zgłoszenie patentowe w Polsce jest wciąż rozpatrywane).

5c. Badania nad nanokompozytami węglowymi do systemów bateryjnych

Od początku mojej współpracy z prof. Molendą i Zespołem Technologii Materiałów i Nanomateriałów byłem zaangażowany w badania nad nanokompozytami węglowymi do układów bateryjnych. Zajmowałem się charakterystyką wzorcowych układów kompozytowych CCL/AL_2O_3 jak i adaptacją metody formowania warstw węglowych z hydrofilowych polimerów do zastosowań z materiałami polianionowymi (LMS, LFP) oraz spinelowymi (LMOS, LKMOS).

5d. Badania nad polianionowymi materiałami elektrodowymi do ogniw Li-ion

Zarówno w trakcie realizacji doktoratu jak i po jego zakończeniu aktywnie prowadziłem badania nad polianionowymi materiałami elektrodowymi. Mój doktorat bezpośrednio dotyczył polianionowych układów krzemianowych (Li_2MnSiO_4 LMS, Li_2CoSiO_4 LCS), dla których opracowałem metody syntezy (LMS, LCS) i modyfikacji (C/LMS, CCL/LMS). W celu analizy wybranych właściwości materiałów krzemianowych (głównie zmian strukturalnych zachodzących w pierwszym cyklu pracy LMS) opracowałem nowe metodyki badawcze wykorzystujące takie techniki jak in-situ EIS, in-situ XRD, ex-situ TEM, ex-situ XPS. Część z tych

badań (łącznie 6 miesięcy) była prowadzona w LBNL oraz na Uniwersytecie w Antwerpii dzięki projektowi MPD.

Po zakończeniu doktoratu kontynuowałem badania nad polianionowymi materiałami elektrodowymi skupiając się na fosforanie litowo-żelazowym (LFP) i jego kompozytach. Pracowałem nad nową, strąceniową metodą syntezy tego materiału oraz jego modyfikacji przez pokrywanie go przewodzącymi warstwami węglowymi (CCL).

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

W ramach pracy na Uniwersytecie Jagiellońskim regularnie prowadzę zajęcia dydaktyczne dla studentów I i II stopnia oraz pełnię funkcję opiekuna i promotora prac dyplomowych (lista zajęć oraz promowanych prac poniżej).

W latach 2016-2018 pełniłem funkcję sekretarza Krakowskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego biorąc udział w organizacji regularnych spotkań seminaryjnych oraz konkursów studenckich KOPTChem. W ramach działań na rzecz Towarzystwa, w 2018 r. pełniłem funkcję sekretarza 61. Zjazdu Naukowowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego zorganizowanego na Wydziale Chemii UJ w Krakowie.

W trakcie pobytu w Lawrence Berkeley National Laboratory w Berkeley, USA (2018-2019) byłem zaangażowany w pracę The Electrochemical Society pełniąc funkcję przewodniczącego oddziału San Francisco (*San Francisco Chapter of ECS*). W trakcie pracy w ECS organizowałem spotkania wykładowe w rejonie Bay Area, w tym spotkanie z prof. M. Stanley'em Whittingham'em laureatem nagrody nobla za rozwój akumulatorów litowo-jonowych. Dodatkowo, w 2019 pełniłem rolę Przewodniczącego Kapituły Nagrody Daniela Cubicciottiego (*Chair of the Award Committee of ECS San Francisco Section Daniel Cubicciotti Award*) nadawanej wybitnym kalifornijskim doktorantom z dziedziny elektrochemii.

W ramach promocji elektrochemii i nowoczesnych systemów magazynowania i przetwarzania energii współorganizowałem spotkanie wykładowe: „Battery Day" (13.12.2019) na Wydziale Chemii UJ.

Lista prowadzonych zajęć dydaktycznych:

Dla kierunku **Chemia**

- Chemia polimerów – wykład (2019/2020, 2020/21) prowadzony wraz z dr hab. Marcinem Molendą, prof. UJ
- Chemia polimerów – ćwiczenia (2017/2018, 2019/2020, 2020/21)
- Chemia polimerów – laboratorium (2015/16, 2017/2018, 2019/2020, 2020/21)
- Seminarium magisterskie – seminarium (2020/21, 2021/22)
- Chemia stosowana i zarządzanie chemikaliami – seminarium (2016/17, 2017/18, 2019/2020, 2020/21, 2021/22)
- Polimery hydrofilowe i naturalne – ćwiczenia (2016/17, 2017/18)

- Podstawy chemii polimerów – ćwiczenia (2016/17)
- Metody charakteryzacji polimerów – laboratorium (2014/15, 2015/16, 2016/17, 2017/18, 2019/2020, 2020/21)
- Technologia Chemiczna – laboratorium (2010/11, 2014/15, 2015/16, 2019/2020, 2020/21, 2021/22)
- Chemiczne technologie w ochronie środowiska – laboratorium (2012/13, 2013/14, 2017/18)
- Technologia i inżynieria chemiczna w ochronie środowiska – laboratorium (2015/16, 2019/2020, 2020/21)
- Procesy sorpcyjne i katalityczne – laboratorium (2014/15, 2015/16, 2016/17)
- Technologia materiałów polimerowych – laboratorium (2015/16, 2016/17, 2017/18)

Dla kierunku **Chemia zrównoważonego rozwoju**

- Pozyskiwanie, konwersja i magazynowanie energii – wykład (2021/22) prowadzony wraz z prof. dr hab. Wojciechem Macykiem, dr hab. Marcinem Molendą, prof. UJ, dr hab. Agnieszką Węgrzyn oraz dr Krystianem Chudzikiem.

Dla kierunku **Chemia Medyczna**

- Chemia stosowana i zarządzanie chemikaliami – seminarium (2016/17, 2017/18, 2019/2020, 2020/21, 2021/22)
- Elementy inżynierii i technologii chemicznej w przemyśle farmaceutycznym – laboratorium (2019/2020, 2020/21, 2021/22)

Dla kierunku **Zaawansowane Materiały i Nanotechnologie**

- Metody spektroskopowe badań materiałów – laboratorium (2014/15, 2015/16, 2016/17, 2017/18, 2019/2020, 2020/21, 2021/22)
- Pracownia badań materiałów II – pracownia (2013/14, 2014/15, 2015/16, 2016/17, 2017/18, 2020/21)
- Pracownia specjalizacyjna (nanomateriały i biomateriały) – laboratorium (2016/17, 2017/18)
- Pracownia specjalizacyjna (nanomateriały i biomateriały) – projekt (2016/17, 2017/18, 2019/2020)
- Wstęp do nauki o materiałach i nanotechnologii II – laboratorium (2017/18, 2019/2020)

Lista promowanych prac dyplomowych:

Promotor pomocniczy doktoratu:

- Krystian Chudzik „Optymalizacja i integracja rozwiązań dla wysokosprawnych technologii akumulatorów litowo-jonowych opartych o nanostrukturalny spinel litowo-manganowy”, Wydział Chemii UJ, obrona: 08.09.2021

Promotor prac magisterskich:

- Julia Dryja „Integracja katody LKMNO z wybranymi materiałami anodowymi”, kierunek: Chemia, obrona: planowana na czerwiec 2022
- Klaudia Królicka „Badania elektrochemiczne pełnego ogniwa Li-C-LKMNO w układzie trójelektrodowym”, kierunek: Chemia, obrona: planowana na czerwiec 2022
- Emilia Bulanda „Budowa i charakterystyka pełnego ogniwa bazującego na modyfikowanym spinelu litowo-manganowym, kierunek: Chemia, obrona: 28.10.2021
- Jacek Gierasimiuk „Synteza i charakterystyka strukturalna modyfikowanego spinelu litowo- manganowego”, kierunek: Chemia, obrona: 24.07.2021
- Aneta Szymańska „Projektowanie i charakteryzacja pełnego ogniwa litowego bazującego na spinelu litowo-manganowym $Li_{0,99}K_{0,01}Mn_{1,9}Ni_{0,1}O_4$”, kierunek: Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia, obrona: 28.08.2020
- Marlena Łodyga „Optymalizacja kompozycji elektrody bazującej na materiale nano-LMOS dla tanich i ekologicznych ogniw Li-ion”, kierunek: Chemia, obrona: 29.06.2018
- Dominika Szczerbik „Badanie mechanizmu degradacji materiałów katodowych zawierających mangan”, kierunek: Chemia, obrona: 10.07.2017

Promotor prac licencjackich:

- Natalia Grzyb „Preparatyka i charakteryzacja elektrod LMOS o wysokiej gęstości”, kierunek: Chemia, obrona: 30.06.2021
- Gabriela Sokorska „Badanie właściwości elektrochemicznych modyfikowanego spinelu litowo- manganowego (LKMOS) w środowisku wybranych elektrolitów ciekłych”, kierunek: Chemia, obrona: 17.08.2020
- Małgorzata Majewska „Wpływ wodnorozpuszczalnego bezfluorowego lepiszcza polimerowego na działanie elektrod dodatnich w ogniwie litowo-jonowym”, kierunek: Chemia, obrona: 17.08.2020
- Aneta Szymańska „Synteza nanokompozytu C/LMOS do zasosowań w ogniwach Li-ion”, kierunek: Chemia, obrona: 17.09.2018
- Rafał Czarnik „Chemiczna delitacja materiałów katodowych do ogniw Li-ion bazujących na manganie”, kierunek: Chemia, obrona: 30.06.2017

- Piotr De Junosza Załuski „Nowa metoda syntezy nanoziarnistego Li_2MnSiO_4 do zastosowań w akumulatorach litowo-jonowych”, kierunek: Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia, obrona: 10.07.2017
- Kamil Urbanek „Optymalizacja zawartości domieszki potasu w spinelu litowo-manganowym jako materiale katodowym wysokiej mocy”, kierunek: Zaawansowane Materiały i Nanotechnologia, obrona: 10.07.2017

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

W ramach prowadzonej pracy naukowo-badawczej miałem możliwość projektowania i budowania wielu prototypowych aparatów i oprzyrządowania laboratoryjnego w tym między innymi pieców, kontrolerów przepływu, reaktorów oraz holderów i przystawek badawczych, w tym także nowych typów cel elektrochemicznych (np. praca 4.14 w wykazie osiągnieć).

PODPIS ZAUFANY
MICHAŁ JERZY
ŚWIĘTOSŁAWSKI
24.05.2022 14:18:25 [GMT+2]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

.....

(podpis wnioskodawcy)