

dr hab. inż. Adam Klokowski, prof. uczelni
Katedra Chemii Fizycznej
adam.klokowski@pg.edu.pl

Gdańsk, 24.03.2023 r.

Ocena osiągnięcia naukowego zatytułowanego
Wysokowydajne ogniwa litowo-jonowe na bazie modyfikowanych materiałów
spinelowych
oraz pozostałych osiągnięć naukowych w postępowaniu habilitacyjnym
doktora inżyniera Michała Świętosławskiego

Niniejsza ocena osiągnięcia naukowego i dorobku naukowego oraz pozostałej działalności istotnej w postępowaniu habilitacyjnym w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne wykonana została dla wniosku dra inż. Michała Świętosławskiego zatrudnionego na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Recenzję przygotowano na zlecenie jednostki prowadzącej postępowanie habilitacyjne - Wydział Chemii, Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego z dnia 17.11.2022 r.

1. Sylwetka habilitanta

Doktor Michał Świętosławski ukończył w roku 2010 studia magisterskie w zakresie inżynierii materiałowej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Dalszą karierę naukową kontynuował na Wydziale Chemicznym UJ przygotowując tam pod kierunkiem Profesora Romana Dziembaja (współpromotor: prof. Marcin Molenda) rozprawę doktorską zatytułowaną Nanokompozytowe polikrzemianowe materiały katodowe dla nowej generacji akumulatorów litowych i obronioną z wyróżnieniem w roku 2014. Podczas studiów doktoranckich, z ramach projektu MPD (Międzynarodowe Projekty Doktoranckie) Habilitant odbył 6 miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie w Antwerpii. Dalszą karierę naukową kontynuował jako asystent (od 2016 r. jako adiunkt) w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UJ w Krakowie, w grupie Technologii Materiałów i Nanomateriałów, gdzie pozostaje zatrudniony do dzisiaj. W trakcie zatrudnienia w latach 20198-2019 dr Świętosławski odbył staż naukowy (Visiting scholar) w Lawrence Berkeley National Laboratory w Berkeley, Kalifornia (USA), w grupie dr Kosteckiego w Energy Storage & Distributed Resources. Staż dotyczył badań nad syntezą

materiałów elektrodowych w zimnej plazmie i został sfinansowany w ramach realizacji projektu "Mobilność Plus" V MNiSW.

2. Ocena osiągnięcia habilitacyjnego

Wyodrębnione osiągnięcie naukowe doktora inżyniera Michała Świętosławskiego opatrzone zostało tytułem *Wysokowydajne ogniwa litowo-jonowe na bazie modyfikowanych materiałów spinelowych*. Warto odnotować iż badania dotyczą bardzo ważnego oraz intensywnie rozwijanego obszaru sposobów magazynowania energii. Jednym z najszerzej stosowanych rozwiązań w tym obszarze jest wykorzystanie baterii litowo-jonowych. Nie ma więc wątpliwości, że podjęta tematyka jest aktualna i świetnie wpisuje się w ogólnoswiatowe trendy.

Na przedłożone do oceny osiągnięcie składa się trzynaście artykułów opublikowanych w dziedzinowych czasopismach naukowych (według danych z bazy Scopus dotyczących cytawalności tych czasopism, jedno z nich plasuje się w D1, cztery w D10, trzy w Q1 a 5 w Q2). Prace ukazały się w latach 2016-2021 w szerokiej gamie periodyków: *Nano Energy*, *Nano Research*, *Advanced Functional Materials*, *Applied Surface Science*, *Journal of Power Sources*, *Electrochimica Acta*, *Nanomaterials*, *Solid State Ionics*, *Materials*, *Journal of Nanomaterials*, *Advances in Inorganic Chemistry* oraz *Materials Technology*. W jednej pracy dr Świętosławski jest pierwszym autorem, w siedmiu - drugim, a pozostałych na dalszych miejscach. W siedmiu z wymienionych publikacji jest autorem korespondencyjnym. Większość prac jest wieloautorska, gdzie najmniejsza liczba autorów to 4 (H1) a największa to 13 (H13). Opis wkładu Habilitanta w pracę, oprócz jego wkładu powinien zwracać również opis wkładów pozostałych autorów co czyniłoby go pełniejszym. Zadeklarowany wkład nie do końca pokrywa się z informacjami zawartymi w artykułach (jeżeli informacje tam zawarto). W H1 Habilitant deklaruje udział w koncepcji pracy oraz analizie wyników podczas gdy w publikacji w tych kategoriach główny wkład należy do dr Bakierskiej. Z drugiej strony pomija swój wkład w opracowanie poprawy manuskryptu, co jest zadeklarowane w publikacji. W wykazie osiągnięć Habilitant deklaruje kierowanie projektem w pracach H3, H6, H7 oraz H8 podczas gdy wkłady zadeklarowane w publikacji przydzielają tę rolę prof. Molendzie. W pracy H11 zadeklarowany jest równy udział trzech pierwszych autorów natomiast praca ma ich 9, co oznacza, że szacunkowy wkład Habilitanta mieści się w granicach od 11 do 23 % (przy założeniu minimalnego wkładu pozostałych autorów na poziomie 5%). Zupełnym nieporozumieniem jest zadeklarowany udział w publikacji H10, jako „projektowanie eksperymentów, synteza materiałów, prowadzenie badań” podczas gdy jest to praca przeglądowa. Wymienione nieścisłości znacząco utrudniają ocenę wkładu Habilitanta w przedstawione osiągnięcia naukowe. Jedyne, co nie budzi

wątpliwości, to fakt sfinansowania części badań z grantu, którego kierownikiem był dr Świętosławski, natomiast nie jest to czynnik istotny z punktu postępowania habilitacyjnego (jest nim samo uzyskanie finansowania).

Cykl prac rozpoczyna się założeniem kierunku badań który determinowany jest głównymi problemami wykazywanymi przez materiały spinelowe o składzie stechiometrycznym LiMn_2O_4 : dużej polaryzacja przy dużych obciążeniach prądowych oraz spadkowi pojemności podczas kolejnych cykli ładowania i rozładowania szczególnie pod dużymi obciążeniami. W literaturze za przyczynę tych zjawisk uważa się przemianę fazową z krystalograficznego układu sześciennego na rombowego pochodzącego z dystorsji Jahn-Tellera. Jednym ze sposobów przeciwdziałania temu efektowi jest wprowadzanie do struktury krystalicznej podsieci tlenowej atomów innych pierwiastków. W pierwszej pracy cyklu (Materials 9 (8), 696 (2016)) zdecydowano się na wykorzystanie w tym celu atomów siarki. W pracy badaniom poddano materiał o składzie stechiometrycznym $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$. Jednakże należy zauważyć iż ten sam materiał był już zbadany strukturalnie i scharakteryzowany pod względem właściwości elektrochemicznych w wcześniejszej publikacji (ref. 27 w H1) z 2015 roku i nie wiem czemu publikacja ta nie znalazła się w zestawieniu. W pracy nie znalazłem również wyjaśnienia dlaczego wybrany do badań wybrano materiał akurat o takim a nie innym składzie. Tym bardziej, że znane są publikacje prof. Molendy gdzie badano analogiczny materiał w szerszym zakresie stężeń siarki (przykładowa praca: Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 (2006) 1347—1350). Główną różnicą pomiędzy obiema pracami jest zastosowanie innego, bardziej złożonego modelu zastępczego w technice elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Niewątpliwie jest to słuszne posunięcie, które pozwoliło na głębszy wgląd w złożony proces uwalniania i depozycji litu w strukturze materiału katody poprzez rozłożenie uzyskiwanego sygnału na składową przeniesienia ładunku, właściwości elektronowych oraz powstawaniem warstwy pasywacyjnej. Dziwi zastosowanie stosunkowo niskich prądów rozładowania (C/10C) skoro we wspomnianej już pracy (ref. 27) katodę badano przy dziesięciokrotnie wyższych obciążeniach. Ostatecznie potwierdzono wcześniejsze wnioski dotyczące wpływu siarki na stabilizację pracy elektrody. W pracy brakuje wartości parametrów statystycznych opisujących jakość dopasowania nowego modelu do danych EIS (χ^2). W podsumowaniu pada stwierdzenie o możliwości pogłębienia wiedzy na temat zachodzących procesów elektrochemicznych w oparciu o obliczenia DFT, szkoda, że tylko w jednej późniejszych publikacji (H11) skorzystano z takiej możliwości.

W drugiej pracy cyklu (Materials Technology 31 (11), 614-622 (2016)) badania nad właściwościami elektrochemicznymi LMO domieszkowanym siarką (tym razem również przy

wyższej zawartości siarki $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$) rozszerzono o zbadanie wpływu rozpuszczalnika (dwa układy: EC/DEC, TMS/EMC) oraz temperatury pracy ogniwa. W badaniach zbadano również dwa elektrolity PF_6 oraz LiClO_4 . W badaniach stabilności termicznej zastosowano technikę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Analiza krzywych DSC wydaje się być niekonsekwentna. Jeżeli piki endotermiczne zostały zinterpretowane jako odparowanie rozpuszczalnika to dlaczego wyraźny pik dla EC na Rysunku 1A znika na rysunku 1C? Podobna sytuacja ma miejsce, gdy porównać Rysunek 1b i d. Można by przymuszać, że w tej samej temperaturze biegną dwa niezależne procesy i ich efekty cieplne się nakładają. Ale to by wymagało przynajmniej komentarza (najlepiej wyjaśnienia). Nie jest również jasne dlaczego linie DCS dla tego samego układu LiPF_6 w EC:DEC mają różny przebieg na Rysunkach 1A i 2. Głębszej analizy wymagałyby obserwowane zmiany mechanizmu reakcji LiClO_4 (gdyby tak zinterpretować pik powyżej 250°C) z endotermiczno-egzotermiczny (Rysunek 1c) oraz różnica pomiędzy krzywymi dla TMS:EMC - w obu przypadkach jest to proces egzotermiczny, ale asymetryczny w kierunku wyższych temperatur dla układu bez materiału katody. Dodatkowo, jeżeli endotermiczny pik przy 250°C jest związany z rozkładem LiPF_6 to z danych umieszczonych w Tabeli 1 wynika raczej, że najkorzystniej byłoby stosować katodę z LMO jako tę, która ma najwyższą T_{onset} (w efekcie cieplnym mamy dodatkowo składową odparowania rozpuszczalnika). Warto by było również skonfrontować wyniki badań z innymi doniesieniami literaturowymi, gdzie analogiczny układ elektrolit-rozpuszczalnik wykazuje iż proces rozkładu LiPF_6 jest egzotermiczny (Journal of The Electrochemical Society, 157 8 A972-A983 2010). Generalnie nie widzę uzasadnienia dla badań w temperaturach tak dalece przewyższających temperaturę wrzenia najbardziej lotnego rozpuszczalnika, a tym samym odrzucenie z dalszych badań materiału LMOS5 wydaje się przedwczesne. Wyniki EIS, jak poprzednio, nie zawierają parametrów oceny statystycznej. Zestawione na Rysunku 7 zmiany poszczególnych rezystancji dla zaproponowanego obwodu zastępczego (R_{CT} , R_{SEI} , R_{E}) wskazują na stabilniejszą pracę opracowanego materiału elektrody dla wybranego układu elektrolit-rozpuszczalnik (LiPF_6 , EC:DEC). Nie jest jednak prawdziwe stwierdzenie, że fluktuacje wymienionych parametrów po dziesiątym cyklu są umiarkowane, zmiana o kilkaset procent w trzydziestym cyklu taka na pewno nie jest. Może warto by było rozważyć zastosowanie w badaniach techniki dynamicznej spektroskopii impedancyjnej? Ostatecznie, jako najbardziej stabilny elektrochemicznie w stosunku do badanej elektrody LMOS uznano układ LiPF_6 , EC:DEC. Trzecia praca cyklu (Nanomaterials 9 (12), 1722-31 (2019)) rozszerza zakres prowadzonych badań o materiał z inną zawartością siarki: $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$ oraz zbadania wpływu temperatury na jego właściwości elektrochemiczne. Powrót po trzech latach do wcześniejszej tematyki wymagałby dodatkowego uzasadnienia tym bardziej, że skład badanego

materiału pod względem zawartości siarki mieści się w wcześniej badanym przedziale (0.01-0.05). Pod tym względem praca jest mało innowacyjna. W stosunku do wcześniejszych prac badany materiał poddano działaniu bardziej wymagających warunków prądowych (50C) oraz wydłużonym czasie pracy (ponad 800 cykli). W pracy wykazano, że dodatek siarki blokuje przejście fazowe z układu regularnego w rombowy w niskich temperaturach jak ma to miejsce w stechiometrycznym spinelu LMO. W oparciu o wyniki uzyskane techniką CV obliczono wartości pozornych współczynników dyfuzji, które były wyższe dla LMOS niż LMO. Jako przyczynę tego efektu wskazano nieznaczne zwiększenie struktury kryształitów (potwierdzone wynikami XRD) na skutek domieszkowania siarką. Otwarte pozostaje pytanie dlaczego ruchliwość jonów litu w materiale katody z niższą zawartością siarki (H1) była mniejsza niż w LMO? Badania temperaturowe wykazały iż dodatek siarki zmniejsza wrażliwość materiału katody na temperaturę, przynajmniej do 22°C. Brak punktów pomiarowych pomiędzy tą temperaturą, a najwyższą z zastosowanych (61°C), gdzie zaobserwowano znaczący spadek wydajności prądowej nie pozwala stwierdzić jak długo efekt stabilizacyjny jest widoczny. Wskazanie jako przyczyny obniżonych parametrów pracy w podwyższonej temperaturze możliwość rozkładu elektrolitu powinno jednak zostać lepiej udokumentowane, tym bardziej, że w cytowanej literaturze badano inny układ (Li_{1.1}Mn_{1.86}Mg_{0.04}O₄ w EC:EMC). W kolejnej pracy (Journal of Power Sources 434, 226725-33 (2019)) głównym celem było zbadanie wpływu powłoki węglowej na właściwości elektrochemiczne katody. Oprócz dodatkowej powłoki węglowej wprowadzono dodatkowe modyfikacje w procedurze syntezy: zastosowanie 10% nadmiaru octanu litu oraz zmianę temperatury kalcynacji z 650 na 750°C. W obu przypadkach nie wskazano na przyczyny wprowadzonych zmian, jak również nie przeprowadzono jakiegokolwiek procedury optymalizacji. Jest to o tyle dziwne, że w tekście wskazano konsekwencje dla budowy spineli: nadmiar octanu litu zmniejsza wymiar sieci krystalicznej, natomiast podwyższenie temperatury prowadzi do powstania dwóch spineli o różnych wartościach stałych sieci krystalicznej. Pomysł utworzenia powłoki węglowej, jak i procedura zostały zaczerpnięte z wcześniejszej pracy dotyczącej materiałów o strukturze olivinu (Solid State Ionics 251 (2013) 47-50). W pracy dobrze scharakteryzowano budowę krystaliczną (XRD) oraz chemiczną (XPS) w zasadzie nowego materiału (pomimo tożsamego składu stechiometrycznego jak w H1 i H2) oraz powiązano wyniki z zastosowaną procedurą syntezy. Przedstawione wyniki uzyskane techniką EIS, uzupełniono, tym razem o parametr statystyczny (χ^2) wskazujący na dobre dopasowanie modelu, z drugiej strony nie podano wartości samych parametrów modelu co, w zasadzie, uniemożliwia jego interpretację fizyczną. Jest to o tyle istotne, że ze względu na dodatkową powłokę węglową do modelu dla układów

zastępczych CCL/spinel wprowadzono dodatkowy element fazowy i takie informacje byłyby wartościowe. Materiał katody został przebadany w szerokim zakresie obciążeń prądowych (1-100C) oraz zbadany pod kątem długotrwałego użytkowania w niestosowanej wcześniej liczbie ponad 1700 cykli. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że badany materiał katody zachowuje swoją strukturę nawet przy dużych prądach obciążenia oraz wykazuje wysoką sprawność prądową, bliską 90% po zastosowaniu 1700 cykli. Stabilność elektrochemiczna materiału, według autorów spowodowana jest odseparowaniem spineli od elektrolitu poprzez powłokę węglową. Pewną zagadką pozostają tzw. ścieżki transportowe w materiale węglowym, które mają powstawać w pierwszych 20 cyklach. Następną opisaną modyfikacją materiału spinelowego z siarką w podsieci tlenowej była częściowa zamiana jonów litowych na potasowe (Solid State Ionics 317, 190-193 (2018)). Materiał o wzorze sumarycznym $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_2\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$ przebadano w jednej konfiguracji z $x=0.1$. W badaniach wykorzystano podobny zestaw technik pomiarowych, przy czym tym razem zrezygnowano, chyba niepotrzebnie, z badania techniką ESI. Wyniki badań XRD wskazują na poszerzenie struktury krystalicznej na skutek dodania potasu, co według autorów przełożyło się na zwiększenie ruchliwości jonów litu podczas cykli rozładowania/ladowania. Wniosek ten został wysnuty w oparciu o wyznaczone wartości przewodnictwa elektrycznego z zastosowaniem techniki woltamperometrii cyklicznej. W tym miejscu warto zauważyć, że nie przebadano wyjściowego materiału LMOS, a porównanie dotyczyło stechiometrycznych spineli LMO, co zaciemnia obraz wpływu dodatku potasu, gdyż efekt dodania siarki nie został zbadany. W pracy określono, że wzrost przewodnictwa elektrycznego materiału LKMOS wynika głównie ze zwiększonej mobilności litu, a nie ze zmiany przewodnictwa elektronowego. Ostatecznie badany materiał wykazywał wysoką pojemność oraz sprawność prądową pod znaczącymi obciążeniami (20C) oraz w czasie długoterminowej eksploatacji (80% pojemności początkowej po 600 cyklach). W pracy H6 (Electrochimica Acta 373, 137901-8(2021)) po raz pierwszy podjęto się optymalizacji składu materiału spinelowego. W tym celu zsyntezowano cztery materiały o różnej zawartości siarki (0.01, 0.02, 0.03) oraz potasu (0,01, 0,02). W zasadzie taka praca powinna pojawić się na wcześniejszym etapie badań. Materiały przygotowano z zastosowaniem stosowanej wcześniej procedury, przy czym odnośniki kierują do prac gdzie kalcynację prowadzono w 650°C (w publikacji jest to 750°C), co w zestawieniu z wcześniejszymi wnioskami dotyczącymi wpływu temperatury (H4) na formę krystaliczną powinno zostać skomentowane (odnośnik 24 nie kieruje do wcześniejszych prac zespołu). Zastanawiające są wyniki analizy składu chemicznego otrzymanych materiałów spinelowych pod kątem zawartości siarki. Jest to studiowany parametr i wielkość ta powinna być rygorystycznie określona – w zacytowanej pracy 27 nie ma informacji o zmniejszeniu zawartości

siarki w stosunku do wartości teoretycznej. Jeżeli przypuszcza się, że obniżenie zawartości siarki jest wynikiem obróbki termicznej to znowu pojawia się pytanie dotyczące podniesienia temperatury kalcynacji do 750°C (czy ten parametr był optymalizowany?). Warto odnotować użycie po raz pierwszy w trakcie omawianych badań techniki GITT, pozwalającej na wyznaczenia zarówno parametrów kinetycznych jak i termodynamicznych oraz techniki EDS, która pozwala na obserwację rozkładu pierwiastków w strukturze materiału. Wniosek o wzroście przewodności elektronowej na skutek dodatku potasu nie znajduje potwierdzenia w cytowanej pracy 25, gdzie nie był on badany. Natomiast w pracy H5 jest on dokładnie odwrotny tj., wzrost przewodnictwa materiału katody tłumaczy się wzrostem ruchliwości jonów litu. Przy czym w pracy H5 nie przeprowadzono badań techniką ESI, co może być przyczyną rozbieżności interpretacyjnych. Tym nie mniej przedstawione w pracy wyniki ESI oraz GITT wskazują na istotność wzrostu przewodności elektronowej w materiale K2S1. Szkoda, że w pracy, po raz kolejny, nie podano parametrów statystycznych dopasowania modelu do wyników ESI. Praca zawiera szereg istotnych i bardzo dobrze udokumentowanych obserwacji dotyczących wpływu obu domieszkowanych pierwiastków na właściwości użytkowe syntezowanych materiałów katodowych. Z drugiej strony nie można jednak uznać, że, jak chcieli tego autorzy, znaleziono optymalny skład materiału katody. Badanie synergii wymagałoby jednak bardziej rozbudowanego planu badawczego, może nawet opartego na metodach planowania doświadczeń. Praca H7 (Applied Surface Science 531, 147138-47 (2020)) dotyczy kombinacji materiału katody z H5 oraz procedury karbonizacji powierzchni opisanej w H4. W omawianej pracy, tak jak w poprzedniej, jest problem z zawartością siarki w materiale spinelowym. Tym razem wyniki analizy elementarnej wykazały obecność siarki w ilości 0.05%_{w/w} podczas gdy w pracy H4 tę ilość określono jako równą 0.126%_{w/w}. Mając na uwadze dyskusję przeprowadzoną w H6, takie rozbieżności mogą mieć poważne implikacje. Również wartościowość manganu nie jest spójna z poprzednimi wynikami. W omawianej pracy wskazano, iż proces karbonizacji nie wpływa znacząco na stopień utlenienia manganu podczas gdy, studiując ten sam proces, w publikacji H4 stwierdzono spadek stopnia utlenienia z 3.52 na 3.32 dla, odpowiednio, niepowlekanych materiałów LMOS i powlekanych materiałów CCL/LMOS. Jako główną zaletę zastosowania powłoki węglowej wskazano wpływ na zdolność do zachowania wysokiej pojemności nawet przy dużych (50 i 100C) prądach obciążenia. Przyczyn takiego zachowania materiału upatruje się w obniżonej polaryzacji elektrody. Zauważono również, spójne z wcześniejszymi obserwacjami, zwiększenie ruchliwości jonów litu w materiale z powłoką węglową. Po zmianach w składzie podsieci tlenowej oraz podstawieniu potasu, w pracy H8 (Materials 9 (5), 366 (2016)) skupiono się na wpływie podstawienia manganu niklem (chronologicznie, przed badaniem wpływu

domieszkowania potasem). Celem autorów było zbadanie efektu jednoczesnego wprowadzenia dwóch pierwiastków do struktury spineli stechiometrycznych ($\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4-y}\text{S}_y$), przy czym, mając na uwadze wcześniejsze udokumentowanie wpływu dodatku siarki (ilość stechiometryczna równa 0.01 badana w innych publikacjach) należało by raczej mówić o modyfikacji spinelu LMOS przy użyciu niklu. Zadeklarowane, poszukiwanie optymalnego składu, powinno jednak uwzględniać zmiany zawartości obu pierwiastków (szczególnie jeżeli szuka się synergii), a nie tylko jednego z nich. Wykazano, że ilość wprowadzonego niklu prowadzi do zmian krystalograficznych i stworzenie dwufazowego układu spineli dla $x \geq 0.3$ jak również wpływ na zmianę stosunku $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Badania za pomocą adsorpcji N_2 wskazały na istotne z zwiększenie powierzchni właściwej wraz ze wzrostem zawartości niklu. W oparciu o wyniki DSC oraz pomiary przewodnictwa, w różnych temperaturach, wykazano że dodatek niklu oraz siarki stabilizuje materiał przeciwdziałając przemianom fazowym typowym dla stechiometrycznego LMO. Przy czym ze względu na brak wyników dla materiału bez niklu trudno określić czy jest to efekt obu dodatków czy tylko siarki (tożsame wnioski dla dodatku siarki można znaleźć w publikacji H1). Określając właściwości elektrochemiczne materiału $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$ jako znakomite, autorzy całkowicie pominęli drastyczny spadek pojemności właściwej przy prądach powyżej 10C, co powinno być jednak odnotowane jako ograniczenie opracowanego materiału. W kolejnej publikacji (Journal of Nanomaterials 1497983-12 (2016)) materiał znany z H8 przebadano w kontekście stabilności użycia w zmiennych temperaturach w kontakcie z standardowym układem elektrolit-rozpuszczalnik (PTF_6 , EC:DEC). W pracy potwierdzono wnioski z poprzedniej publikacji H2 dotyczących zarówno rodzaju rozpuszczalnika jak i elektrolitu LiPF_6 uzyskanych dla LMOS z takim samym dodatkiem siarki. W tym kontekście nie wiadomo dlaczego autorzy spodziewali się, że wprowadzenie niklu w strukturę materiału z dodatkiem siarki znacząco zmieni stabilność układu elektrolit-rozpuszczalnik i czy w ogóle warto to było ponownie sprawdzać. Trudno stwierdzić dlaczego w tym przypadku autorzy posługują się określeniem „nanopowder”, skoro rozkład wielkości cząstek bardzo zbliżony do np. materiałów LMOS z H4 oraz LKMOS z H7. Zupełnie niezrozumiałe jest również powielanie eksperymentów badających sprawność elektrochemiczną z H8 gdzie ten sam materiał był badany w znacznie trudniejszych warunkach zarówno jeżeli chodzi o obciążenie prądowe (do C50) jak i liczbę cykli (650). Dotyczy to również badań związanych z potencjalnymi zmianami w strukturze, morfologii powierzchni oraz składu chemicznego. Publikacja H8 została wysłana w podobnym czasie - dlaczego autorzy nie zbadali próbek eksploatowanych w znacznie trudniejszych warunkach? W pracy przeglądowej (Advances in Inorganic Chemistry 72, 287-321 (2018)) autorzy dokonali przeglądu materiałów elektrodowych (katod i anod) których opracowanie wyznacza obecne trendy

rozwoju baterii litowo-jonowych. Zebrany materiał opisuje trzy typy materiałów katodowych tj. materiały spinelowe oparte na tlenkach manganu, materiały o strukturze olivinu (żelazowo-fosforanowe) oraz polikrzemianach. W przypadku materiałów anodowych analizie poddano materiały oparte na aerożelach węglowych. W ostatnim przypadku autorzy odwołują się głównie do własnych prac w tym zakresie. Praca w sposób wyczerpujący przedstawia zalety oraz wady omawianych materiałów pod wieloma względami. Omówiono właściwości strukturalne, syntezę i, co oczywiste, właściwości elektrochemiczne. Autorzy nie podjęli się określenia najbardziej prawdopodobnych kierunków rozwoju omawianych materiałów, co po części jest zrozumiałe, jako że w każdym z omawianych przypadków dokonuje się duży postęp technologiczny. Dobrze, że w podsumowaniu autorzy zwrócili uwagę na potencjalnie największych konkurentów omawianych baterii litowo-jonowych w postaci układów lit-siarka oraz lit-powietrze. Za pewne niedociągnięcie pracy przeglądowej można uznać nad reprezentację własnych prac (ok 25% cytowań) co zawęża obraz prowadzonych badań w tej tematyce. W publikacji H11 (Advanced Functional Materials 2108278-87 (2021)) przedstawiono badania nad nowym spinelem $\text{Li}_{0.98}\text{K}_{0.01}\text{Mn}_{1.86}\text{Ni}_{0.11}\text{O}_4$ jako materiałem katody. Stechiometryczny skład spinelu różni się od dotychczas badanych brakiem dodatku siarki. Dodatek niklu oraz potasu był już wcześniej badany aczkolwiek nie jako proces synergiczny. Uzyskane wyniki badań elektrochemicznych, które wykazały nadzwyczajne właściwości tego materiału stały się przyczynkiem do szeroko zakrojonych badań zmierzających do wyjaśnienia tych obserwacji. Wyniki badań elektrochemicznych wskazały, że pojemność materiału znacząco (251 mAh g^{-1}) przekracza wartość teoretyczną dla niedomieszkowanego materiału LMO (148 mAh g^{-1}). W pierwszej kolejności autorzy określili wpływ dodatku niklu oraz potasu na rozmiary komórki elementarnej wskazując na ich przeciwstawne działanie: obniżenie stałej sieci krystalicznej przez nikiel oraz jej zwiększenie po dodaniu potasu. O ile zmiana parametrów komórki poprzez dodatek potasu zwiększa współczynnik dyfuzji litu ok. dwukrotnie (jak wykazano w H5) to występuje dodatkowo synergiczny efekt dodatku niklu, prowadząc do wzrostu ruchliwości litu (co ciekawe nikiel samodzielnie obniża współczynnik dyfuzji litu). Niewątpliwie dla wyjaśnienia przyczyn nadzwyczajnych właściwości aplikacyjnych badanego materiału miały obliczenie teoretyczne. Obliczenia kwantowo-mechaniczne metodą DFT wykazały, że uaktywnienie atomów tlenu w reakcji redox jest wynikiem domieszkowania nikiem, który zaburza strukturę elektronową tlenu z wytworzeniem aktywnego elektrochemicznie tlenu $\text{O}^{(2-n)-}$ (efektu nie obserwowano w przypadku układu jednocześnie domieszkowanego siarką (H9)). Jako przyczynę stabilności elektrochemicznej oraz odwracalności redox wskazano, dosyć nieoczekiwanie efekt Jahn-Tellera. Ostatecznie wskazano, że przyczyną zwiększonej pojemności nowego materiału jest dodatkowy udział reakcji

redox stymulowanej obecnością kationów, co prowadzi do układu redox o mieszanym mechanizmie kationowo-anionowym. Odkrycie to może mieć szeroko idące konsekwencje, gdyż wskazuje że jest możliwe otrzymywanie oraz praktyczne zastosowanie materiałów spinelowych wykorzystujących mieszany mechanizm pojemności elektrycznej. W osiągnięciu H12 znajdujemy informację o opatentowaniu materiału opracowanego w H11, w rozszerzonym zakresie składów stechiometrycznych. Uzyskanie ochrony patentowej w Polsce, Stanach Zjednoczonych, Japonii, Indiach, Korei Południowej oraz na obszarze Unii Europejskiej świadczy o głębokim przekonaniu autorów, co do praktycznych perspektyw otrzymanego materiału katodowego. Zastrzeżenie patentowe składu materiałów oraz metodyki ich syntezy na pewno zwiększy szanse współpracy z otoczeniem gospodarczym i może decydować o komercjalizacji baterii litowo-jonowych wyposażonych w katody oparte na wynalezionym materiale.

W przeciwieństwie do Habilitanta, nie mogę się zgodzić, że publikacje H13 oraz H14 stanowią spójną tematykę z pozostałymi osiągnięciami. Tytuł będącego podstawą ubiegania się o nadanie stopnia doktora habilitowanego jednoznacznie dotyczy wyłącznie materiałów spinelowych. Niewątpliwie, obie prace stanowią ważny składnik dorobku naukowego Habilitanta, ale w moim przekonaniu ich tematyka, oraz brak wkładu koncepcyjnego powodują, że ich obecność w zestawieniu jest wątpliwa. Tym nie mniej dokonam ich krótkiej analizy. Celem badań przedstawionych w publikacji H13 (Nano Energy 67, 104172-9 (2020)) było opracowanie techniki wytwarzania anod litowych, które byłyby niezależne od użytego materiału wyjściowego (filii litowej). Jest to o tyle istotne zagadnienie praktyczne, że łatwość utleniania powierzchni folii litowej w znaczącym stopniu utrudnia uzyskiwanie anod o powtarzalnych właściwościach elektrochemicznych. W tym celu opracowano kompozytowy materiał, gdzie siatkę wykonaną ze stali nierdzewnej pokrywano warstwą grafitu domieszkowanego azotem jako nośnika i stabilizatora dla wprasowywanej mechanicznie folii litowej. Materiał scharakteryzowano pod względem składu chemicznego za pomocą techniki analizy elementarnej (CHN), spektrometrii Ramana oraz rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów, jak również pod względem budowy krystalicznej (XRD). W pracy wskazano, że obecność azotu pirydynowego oraz pirolowego jest odpowiedzialna za obniżenie energii nukleacji litu, co zapobiega formowaniu niepożądanych struktur dendrytowych w procesie elektroosadzania litu (badania CNH).

Badania elektrochemiczne przeprowadzone z wykorzystaniem różnych materiałów katodowych (LMO, LFP, NCM622) potwierdziły walory praktyczne opracowanego materiału takie jak stałość napięcia rozładowania, stabilność i długi cykl życia. Podobnie jak w pracy H13 celem badań opisanych w H14 (Nano Research 15, 352-360 (2021)) było opracowanie materiału anody stabilnej

długoterminowo i przy wysokich obciążeniach prądowych. Podobnie jak poprzednio jednym z założonych rozwiązań było zastosowanie grafenu domieszkowanego azotem. Również w tym przypadku istotną rolę w stabilizacji pracy elektrody odegrała obecność azotu pirydynowego i pirolowego. Kompozyt został opracowany w oparciu techniki inżynierii nanomateriałów. Materiał elektrody składał się z dwóch elementów: warstw zredukowanego tlenku grafenu (rGO) pomiędzy którymi znajdowały się półsferyczne mikro-struktury z grafenu domieszkowanego azotem. Zamierzeniem autorów było wykorzystanie jednocześnie trzech właściwości materiału: wspomnianej wcześniej chemicznej stabilizacji procesu depozycji litu, rozwinięciu powierzchni poprzez zastosowanie materiału o dużej powierzchni (bowl-like hard carbon - CB) oraz stabilizacji mechanicznej za pomocą warstw rGO. Dodatkowym atutem układu, który został potwierdzony w toku badań, była możliwość jego elastycznej ekspansji w toku procesów utleniania/redukcji. W oparciu o wyznaczone wartości sprawności prądowej oraz pojemności elektrycznej wykazano iż badany materiał wykazuje wysoką sprawność prądową zarówno długoterminową (blisko 600 cykli), jak i warunkach wysokich obciążeń prądowych. Wskazuje to jednoznacznie na korzystny wpływ struktury przestrzennej oraz składu chemicznego na odwracalność procesów elektrodowych na anodzie oraz wyeliminowanie powstawania niepożądanych struktur litu (formowania dendrytów). W pracy zawarto również wyniki obliczeń teoretycznych z zastosowaniem dynamiki molekularnej *ab initio*. Jakkolwiek badania te wykazały wyższość materiału węglowego zawierającego Cb w stosunku do czystego rGO to sam model struktury materiału wykorzystany w modelowaniu procesu interkalacji litem jest bardzo uproszony i nie do końca zrozumiały. W pokazanych na rysunku 3 klatkach powierzchnia warstw grafenowych jest ewidentnie w pełni utleniona co, przynajmniej w ogólnie przyjętej terminologii, nie odpowiada materiałowi po redukcji. Nie jasne jest również rozmieszczenie mostków tlenowych, które zajmują wyłącznie jedną powierzchnie warstw grafenowych.

Ostatnim osiągnięciem Habilitanta (H15) dotyczy opracowania projektu i budowy linii produkcyjnej do syntezy materiałów LMOS w skali półprodukcyjnej. Prace konstrukcyjne wykonano we współpracy z firmą Czylok (reaktor oraz piece) oraz firmą EKO-LAB (homogenizator). Linia produkcyjna została wyprodukowana w ramach programu LIDER (*Opracowanie technologii wytwarzania ekologicznego nanomateriału LMOS do zastosowania w tanich akumulatorach Li-ion*), którego habilitant jest kierownikiem. Komercjalizacja wyników badań naukowych jest niewątpliwym atutem w pracy badawczej uwadniając jej, nie tylko teoretyczny, ale i aplikacyjny charakter.

Na chwilę przygotowywania niemiejszej recenzji prace składające się na rozprawę habilitacyjną cytowane były 198 razy, przy czym dwie prace, które moim zdaniem nie mieszczą się

w cyklu prac (H13 i H14) wnoszą wkład w liczbie 82 cytowań (ok. 40%). Pośród pozostałych najwyższą liczbę cytowań (26) osiągnęła praca K. Chudzik, M. Lis, M. Świętosławski, M. Bakierska, M. Gajewska, M. Molenda, *Improving the performance of sulphur doped LiMn₂O₄ by carbon coating*, Journal of Power Sources 434, 226725-33 (2019). Biorąc pod uwagę nośność tematyki liczba cytowań nie wydaje się wysoka, tym nie mniej prace zostały zauważone przez środowisko naukowe i można się spodziewać polepszenia wskaźników bibliometrycznych.

Podsumowując tą część mojej oceny, chciałbym zaznaczyć, że w przedłożonym cyklu artykułów naukowych oraz pozostałych składowych osiągnięcia, widoczny jest wspólny nurt badań związanych z opracowaniem, badaniem oraz implementacją nowych materiałów katodowych do zastosowania w bateriach litowo-jonowych. W mojej ocenie przedstawiony zakres badań wyczerpuje wymagania stawiane osiągnięciu naukowemu w procedurze habilitacyjnej.

3. Ocena dorobku naukowego

Łączny dorobek naukowy doktora inżyniera Michała Świętosławskiego obejmuje 33 pozycje, co plasuje go powyżej średniej w przypadku postępowań habilitacyjnych. Na dorobek, oprócz prac wskazanych jako osiągnięcia habilitacyjne składa się 7 prac opublikowanych przed doktoratem oraz 13 prac opublikowanych po doktoracie i nie ujętych w osiągnięciu. Publikacje te ukazały się w uznanych dziedzinowych periodykach naukowych, indeksowanych w bazach Scopus czy Web of Science. W momencie przygotowywania niniejszej recenzji prace te cytowane były 317 razy (bez autocytowań), co daje średni wskaźnik ponad 10 cytowań na publikację, natomiast indeks h wynosi 11. Takie wartości parametrów bibliometrycznych dla kandydata do stopnia naukowego doktora habilitowanego można uznać za wystarczające. Na dorobek naukowy habilitanta składa się również uczestnictwo w 24 konferencjach polskich i zagranicznych: 15 posterów i 9 wystąpień ustnych, w tym 3 na konferencjach zagranicznych. Zainteresowania naukowe dra Świętosławskiego nie skupiają się wyłącznie na materiałach spinelowych ale obejmują szereg innych możliwości preparatyki materiałów dla baterii litowo-jonowych. Habilitant, podczas stażów zagranicznych miał również możliwość wzięcia udziału w badaniach dotyczących materiałów anodowych, co nie wątpliwie poszerza spektrum możliwości rozwoju naukowego. Za bardzo istotny element dorobku należy uznać podjęte działania w kierunku komercjalizacji uzyskanych wyników badań, co powinno się przełożyć na szybszy rozwój kariery naukowej.

4. Ocena pozostałych osiągnięć mających wpływ na ocenę wniosku.

Analizując dokonania dra inż. Michała Świątosławskiego w kontekście przedłożonego przez osiągnięcia naukowego nie należy zapominać o jej działalności w zakresie pozyskiwania środków na badania oraz współpracy zagranicznej. W świetle przedstawionego w dokumentacji zestawienia projektów, którymi kierował (dwa granty) lub w których uczestniczył jako wykonawca (5 grantów), stwierdzić należy, że jego aktywność w tym obszarze jest ponadprzeciętna. Habilitant w trakcie dotychczasowej kariery naukowej odbył trzy staże w ośrodkach zagranicznych w tym dwa (3- oraz 12-miesięczny) w Lawrence Berkeley National Laboratory. Doświadczenia te niewątpliwie mają wpływ na ukształtowanie dra Świątosławskiego jako samodzielnego badacza, o czym między innymi świadczą sukcesy w pozyskiwaniu funduszy na badania. Warto również zauważyć bardzo wysoką aktywność Habilitanta w działalności organizacyjnej, czego przykładem jest uczestnictwo w szeregu organizacji krajowych (3) oraz międzynarodowych (3), wykonaniu szeregu (21) recenzji dla renomowanych czasopism z obszaru badawczego. Habilitant może również się wykazać bogatą współpracą z otoczeniem gospodarczym, która biorąc pod uwagę liczne patenty oraz zgłoszenia patentowe, z całą pewnością będzie ulegać intensyfikacji.

Podsumowanie i wniosek końcowy

Cykl 15 osiągnięć przedłożony przez dra inż. Michała Świątosławskiego w pełni spełnia wymogi stawiane osiągnięciom naukowym w procedurze habilitacyjnej. Przeprowadzone przez Habilitanta badania wniosły duży wkład teoretyczny oraz praktyczny w obszar badań nad wysokosprawnymi akumulatorami litowo-jonowymi. Wniosek dra Świątosławskiego wspiera również wykaz pozostałych osiągnięć naukowych po doktoracie oraz wysoka aktywność grantowa. Bardzo wysoko, oceniam ponadto aktywność aplikacyjną Habilitanta udokumentowaną pozyskanymi patentami oraz przeprowadzonym wdrożeniem w skali półtechnicznej instalacji do syntezy LMOS.

W podsumowaniu stwierdzam, że w mojej ocenie, spełnione zostały wymagania określone w art. 219 Ustawy „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późniejszymi zmianami) stawiane kandydatom do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego. W związku z tym moja rekomendacja wniosku habilitacyjnego przedłożonego przez dra inż. Michała Świątosławskiego jest jednoznacznie pozytywna.



