



Narodowe Centrum  
Badań i Rozwoju



*niepodlega*

DKP.511.12.2020.AGD

Warszawa, 17 września 2020 r.

**Sz. P. prof. dr hab. inż.  
Joanna Józefowska  
Prorektor ds. Nauki  
Politechnika Poznańska  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 5  
60-695 Poznań**

*Szanowna Pani Profesor,*

W związku z doraźną kontrolą krzyżową projektów realizowanych na podstawie umowy **PL-TW/VI/6/2019** z 28 czerwca 2019 r. „Kondensatory litowo-jonowe wykorzystujące nowoczesne materiały węglowe” oraz **LIDER/018/513/L-4/12/NCBR/2013** z 30 września 2013 r. „Kondensator elektrochemiczny o wysokiej gęstości energii i mocy operujący w roztworach sprzężonych par redoks”, w załączeniu przekazuję dwa egzemplarze Protokołu z kontroli merytorycznej **83-M-KK-2020:2020**, przeprowadzonej w Politechnice Poznańskiej.

Proszę o przekazanie do Centrum 1 egzemplarza podpisanego i parafowanego Protokołu, zgodnie z Informacją dla Wykonawcy umieszczoną na ostatniej stronie Protokołu.

*Łączę wyrazy szacunku,*

**Agnieszka Mazur**  
NARODOWE CENTRUM BADAŃ I ROZWOJU  
Zastępca Dyrektora  
Działu Kontroli Projektów

**Zastępca Dyrektora  
Działu Kontroli Projektów**

Załączniki:

1. Protokół z kontroli merytorycznej 83-M-KK-2020:2020 (2 egz.)

00-695 Warszawa, ul. Nowogrodzka 47a | tel.: +48 22 39 07 401 | sekretariat@ncbr.gov.pl

## Protokół z kontroli merytorycznej nr 83-M-KK-2020:2020

### A. INFORMACJE O PROJEKCIE

#### 1. Nazwa Wykonawcy/ów projektu

Politechnika Poznańska oraz National Tsing Hua University (Tajwan)

#### 2. Tytuł projektu

1. „Kondensatory litowo-jonowe wykorzystujące nowoczesne materiały węglowe”, PL-TW/VI/6/2019 (dalej: CARBLIC)
2. „Kondensator elektrochemiczny o wysokiej gęstości energii i mocy operujący w roztworach sprzężonych par redoks”, LIDER/018/513/L-4/12/NCBR/2013 (dalej: LIDER)

#### 3. Nr umowy

PL-TW/VI/6/2019

### B. INFORMACJE O KONTROLI

#### 1. Rodzaj przeprowadzonej kontroli

Kontrola doraźna

Kontrola krzyżowa

#### 2. Miejsce przeprowadzenia czynności kontrolnych

Kontrola zdalna, z wykorzystaniem komunikatora internetowego Skype oraz w oparciu o dokumentację elektroniczną przekazaną przez Wykonawcę.

#### 3. Okres realizacji projektu objęty kontrolą

od 01.07.2019

do 31.07.2020 (*Carblic*)

od 10.01.2013

do 30.09.2015 (*Lider*)

#### 4. Data rozpoczęcia i zakończenia czynności kontrolnych

od 24.08.2020

do 24.08.2020

### C. PRZEBIEG KONTROLI

#### 1. Przedmiotowy zakres kontroli

Doraźna kontrola merytoryczna, mająca na celu ustalenie, czy opinia Eksperta ewaluującego raport okresowy z realizacji projektu CARBLIC za rok 2019 jest wiarygodna i uprawdopodobniona. Zdaniem Eksperta, sporządzającego recenzję raportu okresowego, tekst przedstawionego do oceny raportu i zawarte w nim wyniki w znacznej mierze są kopią pracy doktorskiej p. dr inż. Pawła Jeżowskiego, który również ma realizować projekt CARBLIC. Stanowiłoby to przypadek plagiatu i podwójnego finansowania, gdyż badania realizowane w ramach wspomnianej pracy doktorskiej finansowane były z trzech innych projektów. Przeprowadzono krzyżową kontrolę z jednym z wymienionych w doktoracie projektów, tj. LIDER/018/513/L-4/12/NCBR/2013.

#### 2. Dokumenty oraz inne dowody, z którymi Ekspert zapoznał się w ramach kontroli

- (i) wniosek o finansowanie projektu CARBLIC z załącznikami,
- (ii) umowa o wykonanie projektu CARBLIC,
- (iii) raport okresowy projektu CARBLIC za rok 2019,
- (iv) kwestionariusz oceny merytorycznej raportu okresowego projektu CARBLIC,
- (v) imienna lista osób zaangażowanych w realizację projektu CARBLIC,
- (vi) zestawienie umów zawartych w ramach projektu CARBLIC (okres do lipca 2020 r.),
- (vii) prezentacje konferencyjne wykazane w raporcie okresowym projektu CARBLIC za rok 2019 (pt. *Electrochemical capacitors with nanoporous carbons* oraz *Carbon-based hybrid capacitors in environmentally friendly aqueous electrolyte competing with EDLCs in organic electrolyte*),
- (viii) e-mail od p. Konrada Koseckiego, opiekuna projektu CARBLIC z dnia 24.08.2020 r.,
- (ix) wniosek o finansowanie projektu LIDER,
- (x) umowa o wykonanie projektu LIDER,
- (xi) aneksy do projektu LIDER z 01/2013 oraz 02/2015,
- (xii) wniosek o wprowadzenie zmian w realizacji projektu LIDER z 24.02.2014r,

- (xiii) raport roczny projektu LIDER za okres 2013-2014,
- (xiv) raport końcowy z realizacji projektu LIDER,
- (xv) imienna lista osób zaangażowanych w realizację projektu LIDER,
- (xvi) zestawienie umów zawieranych w ramach projektu LIDER,
- (xvii) rozprawa doktorska p. dr inż. Pawła Jeżowskiego pt. *Lithium-ion capacitors based on in-situ pre-lithiation of the graphite electrode from a composite positive electrode*

### 3. Przedstawiciele Wykonawcy udzielający wyjaśnień w trakcie kontroli

- prof. François Béguin, kierownik projektu PL-TW/VI/6/2019
- dr hab. inż. Krzysztof Fic, kierownik projektu LIDER/018/513/L-4/12/NCBR/2013
- dr inż. Paweł Jeżowski, wykonawca w projekcie LIDER/018/513/L-4/12/NCBR/2013
- dr Agnieszka Chojnacka, wykonawca w projekcie PL-TW/VI/6/2019

## D. USTALENIA DOTYCZĄCE STANU FAKTYCZNEGO

### 1. Zwięzły opis stanu realizacji projektu (*zgodnie z przedmiotowym zakresem kontroli*)

Na podstawie dostarczonej dokumentacji projektowej, stwierdzono dużą zbieżność pomiędzy raportem okresowym a rozprawą doktorską dr inż. Pawła Jeżowskiego, dającą podstawy do **uznania zarzutu popełnienia przez Wykonawcę plagiatu za zasadny**. Wykryta zbieżność dotyczy wielu aspektów, wymienionych poniżej:

1. Rysunki opisujące wyniki, zamieszczone w raporcie do projektu CARBLIC oraz w rozprawie doktorskiej, są tożsame (wyłącznie przetłumaczono opisy z języka angielskiego na polski):
  - Rys. 2 w raporcie i Fig. 44 w rozprawie doktorskiej (str. 84),
  - Rys. 3a i 3b w raporcie i Fig. 47a i 47c w rozprawie doktorskiej (str. 87).
2. Istnieje duża zbieżność opisów w obydwu dokumentach. Opisy przedstawione w raporcie okresowym wydają się być bezpośrednim tłumaczeniem fragmentów rozprawy doktorskiej z języka angielskiego na język polski, np.:
  - Pierwszy akapit na str. 3 w raporcie i drugi akapit na str. 84 w rozprawie doktorskiej
  - Drugi akapit na str. 3 w raporcie i ostatni akapit na str. 84 w rozprawie doktorskiej
  - Pierwszy akapit na str. 4 w raporcie i pierwszy akapit na str. 87 w rozprawie doktorskiej
  - Drugi akapit na str. 4 w raporcie oraz pierwszy i drugi akapit na str. 88 oraz drugi akapit na stronie 89 w rozprawie doktorskiej
 Szczegółowe oznaczenie zbieżności opisów przedstawiono w **Załączniku 1** do protokołu z kontroli
3. Przedstawione w raporcie okresowym z projektu CARBLIC oraz w rozprawie doktorskiej wyniki pomiarów są identyczne i nie wykazują błędów/odchyleń, np.: pojemność ładowania podczas redukcji/utleniania przy prądzie C/20 do 4.5 V jest równa 150 mAh/g, nieodwracalna pojemność 40 mAh/g, wzrost nieodwracalnej pojemności do 400 mAh/g przy podniesieniu potencjału ładowania do 4.9 V. Biorąc pod uwagę zróżnicowaną charakterystykę elektrochemiczną różnych typów aktywowanego węgla, jest mało prawdopodobnym, by powtórzenie pomiarów dawało identyczne wartości pomiarowe.
4. Raport okresowy z realizacji projektu CARBLIC kończy się stwierdzeniem o niezadawalającej wartości nieodwracalnej pojemności kompozytu. Rozwiązaniem tego problemu, wg autorów projektu, jest mieszanie soli litu z dodatkami zwiększającymi przewodnictwo elektryczne przy zastosowaniu młyna kulowego. Tożsame rozwiązanie zaproponowano w rozprawie doktorskiej dr inż. Jeżowskiego, po czym przedstawiono odpowiednie wyniki (str. 91 dysertacji).

Podstawą sugestii Eksperta ewaluującego raport okresowy o podwójnym finansowaniu badań było współfinansowanie rozprawy doktorskiej dr inż. Pawła Jeżowskiego w ramach trzech projektów badawczych, tj. LIDER, ECOLCAP oraz PHC Polonium.

W ramach kontroli przeprowadzono krzyżową weryfikację dostarczonej dokumentacji projektu CARBLIC z projektem LIDER, finansowanym przez NCBR. W efekcie kontroli **nie stwierdzono wystąpienia podwójnego finansowania** prowadzonych badań pomiędzy tymi projektami. Projekt LIDER dotyczył konstrukcji prototypu kondensatora elektrochemicznego, operującego w roztworach wodnych sprężonych par redoks, podczas gdy projekt CARBLIC skupia się na konstrukcji kondensatora litowo-jonowego, operującego w roztworach organicznych.

#### E. OCENA PRAWIDŁOWOŚCI REALIZACJI PROJEKTU

1. Zgodność zakresu merytorycznego wykonanych zadań z umową *(na podstawie aktualnego harmonogramu zadań z umowy lub aneksu na dzień sporządzania protokołu, zgodnie z przedmiotowym zakresem kontroli)*.

Numer zadania wg aktualnego harmonogramu	Zastrzeżenia	Uzasadnienie
<i>Numer zadania</i>	ND.	<i>(treść uzasadnienia):</i>

2. Uzyskano zaplanowane wyniki/cele projektu w okresie objętym kontrolą.

ND. *Uzasadnienie: (treść uzasadnienia)*

3. Na podstawie zebranych informacji w trakcie czynności kontrolnych istnieje ryzyko nieosiągnięcia zaplanowanych wyników/celów projektu.

ND. *Uzasadnienie: (treść uzasadnienia)*

4. Zakupiona lub wytworzona aparatura naukowo-badawcza (w tym ew. oprogramowanie) jest zgodna z wykazem zawartym w umowie lub opisie projektu.

ND. *Uzasadnienie: (treść uzasadnienia)*

4.1. Wykaz aparatury (w tym ew. oprogramowania)

Nazwa	Zastrzeżenia	Uzasadnienie
...	ND.	<i>(treść uzasadnienia)</i>

5. Poniesione w ramach realizacji projektu wydatki związane z podróżami służbowymi i udziałem w konferencjach były zasadne (niezbędne do osiągnięcia celów projektu).

ND. *Uzasadnienie: (treść uzasadnienia)*

6. W trakcie czynności kontrolnych stwierdzono wydatki niekwalifikowane (poniesione niezgodnie z umową, zasadami celowości i gospodarności).

ND. *Uzasadnienie: (treść uzasadnienia – w przypadku stwierdzenia kosztów niekwalifikowanych należy wskazać nr dokumentu, wysokość kosztu niekwalifikowanego, nr zadania w ramach którego koszt został uznany za niekwalifikowany oraz podstawę uznania kosztu za niekwalifikowany z podaniem stosownego paragrafu z Umowy)*

Wykaz kosztów niekwalifikowanych *(w przypadku gdy odpowiedź na pytanie w pkt 6. brzmi „TAK”)*

L.P.	Numer dokumentu księgowego/ inny zbiór kosztów	Koszt niekwalifikowany	Kategoria kosztu	Uwagi
1)		(PLN)		
<i>Suma kosztów niekwalifikowanych</i>		(PLN)		

Suma pozostałych kosztów niekwalifikowanych wynikających z wymienionych wyżej (jeśli dotyczy)	(PLN)		
7. Wykonawca realizuje działania informacyjno-promocyjne o projekcie.			
ND.	Uzasadnienie: (treść uzasadnienia)		
8. Wykonawca realizuje działania służące komercjalizacji wyników projektu zgodnie z założeniami umowy.			
ND.	Uzasadnienie: (treść uzasadnienia)		
9. Informacje przekazywane przez Wykonawcę w raportach okresowych i końcowym na temat stanu realizacji projektu były zgodne ze stwierdzonym stanem faktycznym.			
NIE	Uzasadnienie: W raporcie okresowym za rok 2019 Wykonawca przedstawił w większości wyniki badań uzyskane przed rozpoczęciem realizacji projektu CARBLIC i zamieszczone w rozprawie doktorskiej dr inż. Pawła Jeżowskiego. Nie możliwe jest stwierdzenie stanu faktycznego realizacji projektu wyłącznie na podstawie dostarczonego raportu okresowego. Raport nie zawiera informacji dotyczących opóźnień w realizacji projektu.		
<b>F. ODPOWIEDZI NA PYTANIA DODATKOWE I POZOSTAŁE USTALENIA</b>			
Na prośbę Wnioskodawcy oraz biorąc pod uwagę fakt, że Kierownik projektu komunikuje się wyłącznie w języku angielskim i francuskim, większość kontroli przeprowadzono w języku angielskim.			
Po przedstawieniu Wykonawcy bezpośredniego powodu kontroli, na prośbę o wyjaśnienie/uzasadnienie zbieżności pomiędzy wynikami z rozprawy doktorskiej i tymi, zamieszczonymi w raporcie okresowym projektu CARBLIC za rok 2019, Kierownik projektu, prof. François Béguin, oświadczył, że w jego ocenie nie popełniono plagiatu, a z racji na krótki czas realizacji, obejmujący okres od 1 lipca 2019 do 31 grudnia 2019, zdecydowano się na powtórzenie eksperymentów i weryfikację wyników, uzyskanych w ramach doktoratu przez dr inż. Pawła Jeżowskiego. Kierownik projektu oświadczył, że w wyniku opóźnienia rozpoczęcia realizacji projektu (zgodnie z wnioskiem o finansowanie, projekt miał rozpocząć się w styczniu 2019), nie było czasu na zrekrutowanie Wykonawców do projektu i badania zainicjowano dopiero w październiku 2019.			
Kierownik projektu oznajmił również, że projekt realizowany jest we współpracy z partnerem z Tajwanu (NTHU), który nie był w stanie przygotować wymaganych do badań materiałów na czas. Oceniał on, że partner NTHU nie wywiązał się z części swoich zobowiązań, tym samym dodatkowe badania musiały być zrealizowane przez jednego z Wykonawców po stronie Politechniki Poznańskiej, dr Agnieszkę Chojnacką, powodując dalsze opóźnienia w realizacji projektu.			
W toku dyskusji zapytano o powody niewykazania opóźnień w realizacji projektu w raporcie okresowym lub w postaci aneksu do umowy o realizację projektu, zgodnie z § 6 umowy o wykonanie i finansowanie projektu. Kierownik projektu oświadczył, że NCBR został poinformowany o zmianach, a budżet został przesunięty w znacznej mierze na rok 2020. Dr Agnieszka Chojnacka potwierdziła, że wedle jej wiedzy, informacja o opóźnieniach w realizacji projektu została zawarta w raporcie okresowym za rok 2019.			
Podczas kontroli ustalono, że w raporcie okresowym nie zawarto informacji o opóźnieniach w realizacji projektu. Po konsultacji z Koordynatorem kontroli, p. Agnieszką Dykiel, ustalono że jedyną dokumentacją przekazaną przez Wykonawcę Opiekunowi projektu był raport okresowy, a umowa o realizację projektu nie była aneksowana.			
W trakcie trwania kontroli wykazano, że nastąpiła zmiana w zespole Wykonawców w projekcie. Na podstawie listy osób zaangażowanych w projekcie stwierdzono, że nie uczestniczy w nim dr inż. Paweł Jeżowski, który zgodnie z wnioskiem o finansowanie miał być odpowiedzialny za przygotowywanie materiałów do pre-litowania ( <i>sacrificial materials</i> ) w WPI oraz badania prototypu kondensatora litowo-			

jonowego. Kierownik projektu, prof. François Béguin, wyjaśnił, że zmiana ta wynikała z wyjazdu dr inż. Pawła Jeżowskiego do Francji, który trwał rok i zakończył się w czerwcu 2020. Planuje się zaangażowanie dr inż. Jeżowskiego w dalszych etapach projektu.

Podczas dyskusji stwierdzono, że na etapie przygotowania wniosku o finansowanie, Wykonawca założył możliwość wykorzystania komercyjnie dostępnych węgli miękkich (*soft carbons*). Na pytanie o wykorzystanie komercyjnych węgli miękkich do badań, Kierownik projektu oświadczył, że zaczęto je stosować na początku roku 2020, a Wykonawca pracuje nad metodami jego aktywacji elektrochemicznej. W raporcie okresowym za rok 2019 znalazły się natomiast wyniki badań nad węglem miękkim od NTHU.

W odniesieniu do zarzutu o podwójne finansowanie w projektach LIDER i CARBLIC, Kierownik projektu LIDER, dr hab. inż. Krzysztof Fic, oświadczył, że w projekcie tym, dr inż. Paweł Jeżowski pracował na podstawie umowy o dzieło, a jego rola dotyczyła konstrukcji prototypu kondensatora elektrochemicznego, operującego w roztworach wodnych sprzężonych par redoks. Stwierdzono, że zakres tematyczny projektów LIDER oraz CARBLIC nie pokrywają się.

Na pytanie o cel badawczy projektu PHC Polonium project 31438NH, dr inż. Paweł Jeżowski oświadczył, że był to program dedykowany wymianie akademickiej, mającej na celu zwiększenie kompetencji kadry naukowej. Stwierdzono brak korelacji pomiędzy projektami PHC Polonium i CARBLIC.

Na pytanie o cel badawczy projektu ECOLCAP, finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej, prof. François Béguin potwierdził, że głównym celem projektu ECOLCAP było zaprojektowanie kondensatora litowo-jonowego, a w szczególności prace nad materiałami do pre-litowania elektrody. Prof. Béguin oraz dr inż. Jeżowski oświadczyli, że z pośród pojawiających się w projekcie CARBLIC materiałów węglowych, przedmiotem badań były wyłącznie mikrokulki węglowe (*mesocarbon microbeads*) i grafit. Oświadczyli oni, że w projekcie ECOLCAP nie prowadzono badań z wykorzystaniem proszku grafenowego i nanościanek grafenowych (*graphene nanowalls*) jako materiałów elektrodowych.

W odpowiedzi na pytanie o zakres finansowania rozprawy doktorskiej, dr inż. Jeżowski potwierdził, że większość zrealizowanych badań, w tym przedstawiany przez Eksperta raportu okresowego jako źródło możliwego plagiatu rozdział III rozprawy doktorskiej, powstały dzięki finansowaniu w ramach programu ECOLCAP. Oświadczył również, że nie brał udziału w pracach badawczych w projekcie CARBLIC, ani w procesie przygotowywania raportu okresowego projektu CARBLIC za rok 2019.

W trakcie trwania czynności kontrolnych, prof. Béguin zwrócił uwagę, że nie przekazano mu recenzji raportu okresowego, ani informacji o zastrzeżeniach wskazanych przez Eksperta ewaluującego raport okresowy. Wg Koordynatora kontroli, p. Agnieszki Dykiel, nie było takiej konieczności, gdyż raport jest przedmiotem dalszej ewaluacji, czego wynikiem jest powyższa kontrola.

Na koniec, Kierownik projektu oświadczył, że aktualne opóźnienia w realizacji harmonogramu wynoszą nie więcej niż 3-4 miesiące. Stwierdził również, że partner NTHU nie jest w stanie dostarczyć aktywowanych elektrochemicznie pochodnych grafenu, w ilościach umożliwiających wyprodukowanie elektrod, w efekcie czego zakłada konieczność wprowadzenia modyfikacji w projekcie. Dostarczenie węgla aktywowanych elektrochemicznie było wymienione jako jeden z efektów realizacji zadania WPI projektu CARBLIC.

## G. WNIOSKI I ZALECENIA W SPRAWIE USUNIĘCIA POWSTAŁYCH NIEPRAWIDŁOWOŚCI LUB UCHYBIEŃ

### 1. Wnioski i zalecenia w sprawie usunięcia powstałych nieprawidłowości lub uchybień

W okresie podlegającym ocenie w raporcie okresowym za rok 2019, projekt CARBLIC znajdował się w początkowej fazie, po 6 miesiącach realizacji. Faktyczne prace badawcze, bazując na informacji przekazanej przez Kierownika projektu, trwały przez 3 miesiące.

Na podstawie przeprowadzonej kontroli wykryto uchybienia formalne. Stwierdzono, że **wyniki badań zawarte w raporcie okresowym, stanowią kopię badań zawartych w rozprawie doktorskiej dr inż. Pawła Jeżowskiego**. Ponadto, stwierdzono podobieństwa pomiędzy obydwoma dokumentami, polegające na bezpośrednim przetłumaczeniu znacznej liczby opisów badań z rozprawy doktorskiej do raportu okresowego, z języka angielskiego na język polski. Tym samym, opinia Eksperta ewaluującego raport okresowy projektu CARBLIC za rok 2019, w odniesieniu do możliwości popełnienia plagiatu przez Wykonawcę, jest podstawna i zgodna ze stanem faktycznym.

**Badania przedstawione w raporcie okresowym za rok 2019 wykonano na innych materiałach niż te, które zdefiniowano w projekcie CARBLIC.** Zgodnie z przekazaną przez Wykonawcę informacją, wynikało to z niemożności dostarczenia wymaganej ilości materiału węglowego przez partnera z Tajwanu

Na podstawie dostarczonej dokumentacji oraz oświadczeń stwierdza się, że **dr inż. Paweł Jeżowski nie brał udziału w realizacji projektu CARBLIC.**

Przedstawione przez Wykonawców wyjaśnienia, dotyczące krótkiego czasu realizacji projektu podlegającego ocenie, nie mogą, w ocenie niżej podpisanego, zostać uznane za okoliczność łagodzącą w odniesieniu do zarzutu o popełnieniu plagiatu. **Raport okresowy nie zawiera również informacji nt. opóźnień realizacji projektu.** Sugerowane podczas kontroli zmiany w realizacji projektu nie zostały aneksowane.

Na podstawie krzyżowej weryfikacji dostarczonej dokumentacji dla projektów CARBLIC oraz LIDER, a także odpowiedzi na pytania dodatkowe przez Wykonawcę, **nie stwierdzono wystąpienia podwójnego finansowania prowadzonych badań pomiędzy tymi projektami.** Na podstawie informacji przekazanych przez dr hab. inż. Krzysztofa Fica, Kierownika projektu LIDER oraz dr inż. Pawła Jeżowskiego, stwierdzono, że udział tego drugiego w projekcie LIDER ograniczał się do prac mających na celu zaprojektowanie prototypu kondensatora.

Zgodnie z informacją przekazaną przez dr inż. Jeżowskiego, znaczna część rozprawy doktorskiej powstała w oparciu o prace w ramach projektu ECOLCAP, finansowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP) w ramach programu Welcome. Kierownikiem projektu ECOLCAP był prof. François Béguin.

Wykonawcy posiadają bogate i dobrze udokumentowane doświadczenie, bezpośrednio powiązane z tematyką realizowanego projektu badawczego CARBLIC. Jednakże, biorąc pod uwagę fakt, że zakres projektu pokrywa się z treścią rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego oraz prawdopodobnie z zakresem projektu ECOLCAP, nie da się wykluczyć, że do rozliczenia kolejnych etapów projektu wykorzystane zostaną wyniki uzyskane we wcześniejszych pracach. **Opinia Eksperta przeprowadzającego kontrolę doraźną, jest zbieżna z opinią eksperta sporządzającego recenzję raportu, w zakresie rekomendacji wstrzymania finansowania projektu i rozwiązania umowy projektowej,** zgodnie z § 9 punkt 2.5 na podstawie naruszenia § 9 punkt 4.4 i § 9 punkt 4.5 umowy PL-TW/VI/6/2019 z dnia 28.06.2019 r.

## 2. Pozostałe wnioski i zalecenia

Brak

## H. SPIS ZAŁĄCZNIKÓW, W TYM WYKAZ DOWODÓW

1. Zbieżności opisów w raporcie CARBLIC oraz w rozprawie doktorskiej dr inż. Pawła Jeżowskiego

## I. EKSPERT SPORZĄDAJĄCY PROTOKÓŁ Z KONTROLI

Imię i nazwisko dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG

Nr upoważnienia 83-M-KK-2020:2020

Podpis

DATA SPORZĄDZENIA PROTOKOŁU

04.09.2020

<b>J. KOORDYNATOR KONTROLI W NCBR</b>			
Agnieszka Dykiel – gł. spec. DWKP NCBR+			
<b>K. INFORMACJA DLA WYKONAWCY/ÓW</b>			
<b>1. Pouczenie</b>			
Protokół kontroli sporządzono w dwóch jednobrzmiących egzemplarzach, po jednym dla Centrum i dla Wykonawcy projektu.			
Podpisany i parafowany na każdej stronie jeden egzemplarz protokołu kontroli należy przekazać do Centrum w terminie 14 dni od daty otrzymania przedmiotowego dokumentu. W przypadku odmowy podpisania protokołu, należy odesłać protokół do Centrum z adnotacją o odmowie podpisania.			
Wykonawca może zgłosić, w terminie 14 dni od daty otrzymania protokołu kontroli, pisemne uwagi i zastrzeżenia do zawartych w nim ustaleń. W przypadku przekroczenia terminu na zgłoszenie uwag, Centrum może odmówić rozpatrzenia zgłoszonych zastrzeżeń.			
<b>2. Czy Wykonawca zgłasza uwagi do treści protokołu z kontroli merytorycznej? (* należy zaznaczyć odpowiedź lub ją podkreślić)</b>			
<input type="checkbox"/> Nie zgłaszam uwag do treści protokołu i ustaleń w nim zawartych*.			
<input checked="" type="checkbox"/> Zgłaszam uwagi i załączam pisemne ich uzasadnienie do treści protokołu i ustaleń w nim zawartych wraz z ew. dokumentami potwierdzającymi stanowisko*.			
<b>3. Imię i nazwisko osoby upoważnionej do reprezentowania Wykonawcy bądź osoby upoważnionej do podpisania protokołu z kontroli merytorycznej (należy załączyć upoważnienie jeśli dotyczy).</b>			
<b>4. Data</b>		<b>5. Podpis</b>	

2020-10-05

Odmawiam podpisać protokół

Zaręcam odpowiednie wyjaśnienia.

REKTOR  
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ  
prof. dr hab. inż. Teofil Jeżonowski



## Załącznik 1 do protokołu z kontroli merytorycznej nr 83-M-KK-2020:2020

### Zbieżności opisów w raporcie CARBLIC oraz w rozprawie doktorskiej dr inż. Pawła Jeżowskiego

#### Pierwszy akapit na stronie 3 raportu okresowego CARBLIC

Jak wskazano w celach WPI, wstępne litowanie anod grafitowych dla kondensatorów litowo-jonowych (LIC) powinno być realizowane poprzez zastosowanie materiałów zawierających lit o dużej pojemności (dodanych do dodatniej elektrody z węglem aktywnym) w celu zmniejszenia martwej masy po ekstrakcji litu. Ponadto ekstrakcja litu powinna być wysoce nieodwracalna i realizowana przy możliwie najniższym potencjale. Na podstawie przeglądu literaturowego wybrano trzy tlenki bogate w lit: tlenek litowo-glinowy ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), tlenek litowo-cynkowy ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) i tlenek litowo-cyrkonowy ( $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ) o wysokiej pojemności teoretycznej wynoszącej odpowiednio  $1067 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $941 \text{ mAh g}^{-1}$  oraz  $884 \text{ mAh g}^{-1}$ . Wymienione wyżej tlenki są łatwo dostępne oraz proste do przygotowania przez wyżarzanie w wysokiej temperaturze, jednakże ze względu na brak danych literaturowych związanych z ich właściwościami elektrochemicznymi, nie można było przewidzieć ich aktywności elektrochemicznej, zwłaszcza nieodwracalności procesu ekstrakcji litu. Podczas pierwszego okresu WPI skupiliśmy się na tlenku litowo-cynkowym ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ).

#### Drugi akapit na stronie 84 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

Hence, the main objective of this chapter is to look for lithiated oxides with higher lithium content in order to enhance the proportion of AC in the composite positive electrode of LIC. On the basis of literature search [209,210], we suggest three lithium rich oxides: lithium aluminum oxide ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , LAIO), lithium zinc oxide ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ , LZnO) and lithium zirconium oxide ( $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , LZrO), with high theoretical capacities of  $1067 \text{ mAh/g}$ ,  $941 \text{ mAh/g}$  and  $884 \text{ mAh/g}$ , respectively. Additionally, these three oxides are composed of abundant elements and are easy to prepare by annealing of starting materials at high temperature. However, none of these lithiated oxides was investigated electrochemically, and it is presently impossible to predict their electrochemical activity, especially the irreversibility of lithium extraction. As the electrochemical behavior of the three materials is very similar, the attention will be essentially focused on lithium zinc oxide.

#### Drugi akapit na stronie 3 raportu okresowego CARBLIC

Tlenek  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  otrzymano przez wyżarzanie  $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$  (stosunek molowy 3,5) w  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  w powietrzu. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski otrzymanego  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  (czerwona krzywa), który przypisano do sieci tetragonalnej (grupa przestrzenna  $\text{P4}_2/\text{nmc}$ ), o parametrach komórki  $\alpha, \beta, \gamma = 90,000^\circ$ ,  $a = 4,660 \text{ \AA}$ ,  $b$  i  $c = 6,533 \text{ \AA}$ , obliczonych na podstawie metody Rietvelda. Różnica (zielona krzywa na rysunku 2) między zarejestrowanym (czerwona krzywa) a obliczonym dyfraktogramem (czarna krzywa) wskazuje na wysoką czystość uzyskanego materiału.

#### Ostatni akapit na stronie 84 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

The X-ray diffractogram of the prepared lithium zinc oxide (LZnO) is shown in Figure 44 (red curve). This diagram could be easily indexed in the tetragonal lattice ( $\text{P4}_2/\text{nmc}$  space group), with cell parameters  $\alpha, \beta, \gamma = 90,000^\circ$ ,  $a = 4.660 \text{ \AA}$ ,  $b$  and  $c = 6.533 \text{ \AA}$ , calculated by Rietveld refinement with a RWP value of 5.8. These values fit well with the parameters  $\alpha, \beta, \gamma = 90,000^\circ$ ,  $a = 4.651 \text{ \AA}$ ,  $b$  and  $c = 6.528 \text{ \AA}$  given in [211]. The green curve in Figure 44 showing the difference between the observed (red curve) and calculated (black curve) data demonstrates a good purity of the material.

## Załącznik 1 do protokołu z kontroli merytorycznej nr 83-M-KK-2020:2020

### Pierwszy akapit na stronie 4 raportu okresowego CARBLIC

Ekstrakcję litu badano przy zastosowaniu elektrod kompozytowych wykonanych z 40% wagowych  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ , 40% wagowych węgla aktywnego (YP80F), 15% wagowych Super C65 i 5% wagowych lepiszcza PTFE w ogniwie, w którym metaliczny lit stanowił przeciwelektrodę/elektrodę odniesienia w 1 molowym roztworze  $\text{LiPF}_6$  w EC:DMC stanowiącym elektrolit. Podczas galwanostaticznej redukcji/utleniania elektrody przy prądzie C/20 (gdzie C odpowiada pojemności teoretycznej  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) od OCP do 4,5 V względem  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , pojemność ładowania osiągnęła 150  $\text{mAh g}^{-1}$ . Po odwróceniu polaryzacji część litu mogła zostać ponownie wprowadzona do materiału; stąd nieodwracalna pojemność była stosunkowo niska i wynosiła zaledwie 40  $\text{mAh g}^{-1}$  (rysunek. 3a). Nieodwracalna pojemność została jednak zwiększona, poprzez zmianę górnej granicy potencjału do 4,9 V względem  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (rysunek 3b), gdzie wyniosła prawie 400  $\text{mAh g}^{-1}$ ; nie można jednak wykluczyć, że przy tak wysokim potencjale część ładunku mogła zostać zużyta na utlenianie elektrolitu.

### Pierwszy akapit na stronie 87 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

The reversibility of lithium extraction was studied on composite positive electrodes made of 40 wt.% of  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ , 40 wt.% of AC 15 wt.% of Super C65 and 5 wt.% of polytetrafluoroethylene (PTFE) binder. During galvanostatic charging/discharging of the electrode at C/20 (where C corresponds to the theoretical capacity of  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) from OCP up to 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , the charge capacity reaches 150  $\text{mAh/g}$  and, upon reversing the current, a part of lithium can be reinserted in the material with a relatively high polarization; overall, the irreversible capacity was extremely low with only 40  $\text{mAh/g}$  (Figure 47a). The irreversible capacity could be increased by increasing the upper potential to 4.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 47b) and 4.9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 47). When reaching 4.9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , the irreversible capacity is almost 400  $\text{mAh/g}$ ; however, it cannot be excluded that, at such high potential, a part of the charge may be consumed for electrolyte oxidation as there is an increase of slope at potential higher than 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 47c).

### Drugi akapit na stronie 4 raportu okresowego CARBLIC

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  poddano procesowi mielenia w celu zmniejszenia wielkości ziaren i zwiększenia dyfuzji jonów litu podczas utleniania. Po zmieleniu materiału szerokość refleksów na dyfraktogramie wzrosła, wskazując na zmniejszenie wielkości krystalitów z 70 nm do 57 nm (obliczono przez zastosowanie wzoru Scherrera). Galwanostaticzne utlenianie/redukcja (przy prądzie C/20) elektrody wykonanej z tego samego materiału, jednak po procesie mielenia, w takich samych warunkach jak na rysunku 3a (maksymalny potencjał 4,5 V względem  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) wykazało pojemność ładowania na poziomie 150  $\text{mAh g}^{-1}$  i wzrost nieodwracalnej pojemności do 60  $\text{mAh g}^{-1}$ . Ze względu na to, że ta wartość jest wciąż niska, w dalszych eksperymentach planowane jest mieszanie  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  z różnymi dodatkami zwiększającymi przewodnictwo elektryczne przy zastosowaniu młyna kulowego.

### Pierwszy i drugi akapit na stronie 88 oraz drugi akapit na stronie 89 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

As already mentioned previously, the extraction potential should be limited to 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  to avoid electrolyte oxidation. Therefore,  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  was ball milled (mixer mill Retsch MM200) for 1 h at a frequency of 20 Hz to reduce the grain size and enhance the diffusion of lithium ions during the extraction. (...)

After milling, the line-width increases (see for example the inset in Figure 48 for the 101 line), which reveals a diminishing of crystallites size. The crystallite size calculated by applying the Scherrer equation decreases from 70 nm to 57 nm after ball-milling. Additionally, the upward shift of the 101 line of  $2\theta^\circ = 23.25$  to 23.55 after milling reveals a small decrease of the interlayer distance.

The next attempt to reduce the lithium extraction potential was to improve the electrode conductivity by ball-milling  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  together with the conductivity additive (...)

## Załącznik 1 do protokołu z kontroli merytorycznej nr 83-M-KK-2020:2020

### Zbieżności opisów w raporcie CARBLIC oraz w rozprawie doktorskiej dr inż. Pawła Jeżowskiego

#### Pierwszy akapit na stronie 3 raportu okresowego CARBLIC

Jak wskazano w celach WPI, wstępne litowanie anod grafitowych dla kondensatorów litowo-jonowych (LIC) powinno być realizowane poprzez zastosowanie materiałów zawierających lit o dużej pojemności (dodanych do dodatniej elektrody z węglem aktywnym) w celu zmniejszenia martwej masy po ekstrakcji litu. Ponadto ekstrakcja litu powinna być wysoce nieodwracalna i realizowana przy możliwie najniższym potencjale. Na podstawie przeglądu literaturowego wybrano trzy tlenki bogate w lit: tlenek litowo-glinowy ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ ), tlenek litowo-cynkowy ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) i tlenek litowo-cyrkonowy ( $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ) o wysokiej pojemności teoretycznej wynoszącej odpowiednio  $1067 \text{ mAh g}^{-1}$ ,  $941 \text{ mAh g}^{-1}$  oraz  $884 \text{ mAh g}^{-1}$ . Wymienione wyżej tlenki są łatwo dostępne oraz proste do przygotowania przez wyżarzanie w wysokiej temperaturze, jednakże ze względu na brak danych literaturowych związanych z ich właściwościami elektrochemicznymi, nie można było przewidzieć ich aktywności elektrochemicznej, zwłaszcza nieodwracalności procesu ekstrakcji litu. Podczas pierwszego okresu WPI skupiliśmy się na tlenku litowo-cynkowym ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ).

#### Drugi akapit na stronie 84 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

Hence, the main objective of this chapter is to look for lithiated oxides with higher lithium content in order to enhance the proportion of AC in the composite positive electrode of LIC. On the basis of literature search [209,210], we suggest three lithium rich oxides: lithium aluminum oxide ( $\text{Li}_5\text{AlO}_4$ , LAIO), lithium zinc oxide ( $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ , LZnO) and lithium zirconium oxide ( $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ , LZrO), with high theoretical capacities of  $1067 \text{ mAh/g}$ ,  $941 \text{ mAh/g}$  and  $884 \text{ mAh/g}$ , respectively. Additionally, these three oxides are composed of abundant elements and are easy to prepare by annealing of starting materials at high temperature. However, none of these lithiated oxides was investigated electrochemically, and it is presently impossible to predict their electrochemical activity, especially the irreversibility of lithium extraction. As the electrochemical behavior of the three materials is very similar, the attention will be essentially focused on lithium zinc oxide.

#### Drugi akapit na stronie 3 raportu okresowego CARBLIC

Tlenek  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  otrzymano przez wyżarzanie  $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{ZnO}$  (stosunek molowy 3,5) w  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  w powietrzu. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski otrzymanego  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  (czerwona krzywa), który przypisano do sieci tetragonalnej (grupa przestrzenna  $P4_2/nmc$ ), o parametrach komórki  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90,000^\circ$ ,  $a = 4,660 \text{ \AA}$ ,  $b$  i  $c = 6,533 \text{ \AA}$ , obliczonych na podstawie metody Rietvela. Różnica (zielona krzywa na rysunku 2) między zarejestrowanym (czerwona krzywa) a obliczonym dyfraktogramem (czarna krzywa) wskazuje na wysoką czystość uzyskanego materiału.

#### Ostatni akapit na stronie 84 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

The X-ray diffractogram of the prepared lithium zinc oxide (LZnO) is shown in Figure 44 (red curve). This diagram could be easily indexed in the tetragonal lattice ( $P4_2/nmc$  space group), with cell parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90,000^\circ$ ,  $a = 4.660 \text{ \AA}$ ,  $b$  and  $c = 6.533 \text{ \AA}$ , calculated by Rietveld refinement with a RWP value of 5.8. These values fit well with the parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90,000^\circ$ ,  $a = 4.651 \text{ \AA}$ ,  $b$  and  $c = 6.528 \text{ \AA}$  given in [211]. The green curve in Figure 44 showing the difference between the observed (red curve) and calculated (black curve) data demonstrates a good purity of the material.

## Załącznik 1 do protokołu z kontroli merytorycznej nr 83-M-KK-2020:2020

### Pierwszy akapit na stronie 4 raportu okresowego CARBLIC

Ekstrakcję litu badano przy zastosowaniu elektrod kompozytowych wykonanych z 40% wagowych  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ , 40% wagowych węgla aktywnego (YP80F), 15% wagowych Super C65 i 5% wagowych lepiszcza PTFE w ogniwie, w którym metaliczny lit stanowił przeciwelektrodę/elektrodę odniesienia w 1 molowym roztworze  $\text{LiPF}_6$  w EC:DMC stanowiącym elektrolit. Podczas galwanostaticznej redukcji/utleniania elektrody przy prądzie C/20 (gdzie C odpowiada pojemności teoretycznej  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) od OCP do 4,5 V względem  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , pojemność ładowania osiągnęła 150  $\text{mAh g}^{-1}$ . Po odwróceniu polaryzacji część litu mogła zostać ponownie wprowadzona do materiału; stąd nieodwracalna pojemność była stosunkowo niska i wynosiła zaledwie 40  $\text{mAh g}^{-1}$  (rysunek. 3a). Nieodwracalna pojemność została jednak zwiększona, poprzez zmianę górnej granicy potencjału do 4,9 V względem  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (rysunek 3b), gdzie wyniosła prawie 400  $\text{mAh g}^{-1}$ ; nie można jednak wykluczyć, że przy tak wysokim potencjale część ładunku mogła zostać zużyta na utlenianie elektrolitu.

### Pierwszy akapit na stronie 87 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

The reversibility of lithium extraction was studied on composite positive electrodes made of 40 wt.% of  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ , 40 wt.% of AC 15 wt.% of Super C65 and 5 wt.% of polytetrafluoroethylene (PTFE) binder. During galvanostatic charging/discharging of the electrode at C/20 (where C corresponds to the theoretical capacity of  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$ ) from OCP up to 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , the charge capacity reaches 150  $\text{mAh/g}$  and, upon reversing the current, a part of lithium can be reinserted in the material with a relatively high polarization; overall, the irreversible capacity was extremely low with only 40  $\text{mAh/g}$  (Figure 47a). The irreversible capacity could be increased by increasing the upper potential to 4.7 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 47b) and 4.9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 47c). When reaching 4.9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , the irreversible capacity is almost 400  $\text{mAh/g}$ ; however, it cannot be excluded that, at such high potential, a part of the charge may be consumed for electrolyte oxidation as there is an increase of slope at potential higher than 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (Figure 47c).

### Drugi akapit na stronie 4 raportu okresowego CARBLIC

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  poddano procesowi mielenia w celu zmniejszenia wielkości ziaren i zwiększenia dyfuzji jonów litu podczas utleniania. Po zmieleniu materiału szerokość refleksów na dyfraktogramie wzrosła, wskazując na zmniejszenie wielkości kryształitów z 70 nm do 57 nm (obliczono przez zastosowanie wzoru Scherrera). Galwanostaticzne utlenianie/redukcja (przy prądzie C/20) elektrody wykonanej z tego samego materiału, jednak po procesie mielenia, w takich samych warunkach jak na rysunku 3a (maksymalny potencjał 4,5 V względem  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) wykazało pojemność ładowania na poziomie 150  $\text{mAh g}^{-1}$  i wzrost nieodwracalnej pojemności do 60  $\text{mAh g}^{-1}$ . Ze względu na to, że ta wartość jest wciąż niska, w dalszych eksperymentach planowane jest mieszanie  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  z różnymi dodatkami zwiększającymi przewodnictwo elektryczne przy zastosowaniu młyna kulowego.

### Pierwszy i drugi akapit na stronie 88 oraz drugi akapit na stronie 89 rozprawy doktorskiej p. Pawła Jeżowskiego

As already mentioned previously, the extraction potential should be limited to 4.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  to avoid electrolyte oxidation. Therefore,  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  was ball milled (mixer mill Retsch MM200) for 1 h at a frequency of 20 Hz to reduce the grain size and enhance the diffusion of lithium ions during the extraction. (...)

After milling, the line-width increases (see for example the inset in Figure 48 for the 101 line), which reveals a diminishing of crystallites size. The crystallite size calculated by applying the Scherrer equation decreases from 70 nm to 57 nm after ball-milling. Additionally, the upward shift of the 101 line of  $2\theta^\circ = 23.25$  to 23.55 after milling reveals a small decrease of the interlayer distance.

The next attempt to reduce the lithium extraction potential was to improve the electrode conductivity by ball-milling  $\text{Li}_6\text{ZnO}_4$  together with the conductivity additive (...)