

## Recenzja

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Katarzyny Gajewskiej, pt.**

*SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW GRAFENOWYCH  
DOMIESZKOWANYCH FOSFOREM I AZOTEM JAKO MATERIAŁY ELEKTRODOWE  
SUPERKONDENSATORÓW*

Praca doktorska została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz jako promotorki z udziałem dr. inż. Adama Moyszeowicza jako promotora pomocniczego.

Recenzowana praca dotyczy działań eksperymentalnych związanych z rozwojem urządzeń do kumulowania i magazynowania energii elektrycznej, zwłaszcza do jej skutecznego gromadzenia w przypadkach gdy natychmiastowy pobór na miejscu nie jest możliwy. Mimo, że kondensatory elektrochemiczne zostały opracowane i są produkowane prawie od ponad sześćdziesięciu lat, technologie ich wytwarzania nadal wymagają poszukiwań tanich i przyjaznych dla środowiska komponentów stosowanych do ich budowy. Poprawa napięcia maksymalnego komórki, pojemność kondensatora i wreszcie gęstości energii pracy urządzenia odgrywają istotną rolę w elektrochemicznych systemach przechowywania energii elektrycznej. Tego rodzaju problemy są badane ze znaczącymi sukcesami od kilkunastu lat przez zespół Prof. Grażyny Gryglewicz we współpracy z najlepszymi zespołami naukowymi świata.

Rozprawa doktorska została napisana w tradycyjnym układzie i obejmuje ponad sto siedemdziesiąt stron tekstu w tym spis bibliograficzny (268 pozycji literaturowych), streszczenie w języku polskim i angielskim oraz zestawienie dorobku naukowego autorki. Zasadniczy tekst rozprawy zawarty od 5 do 147 strony podzielony jest na siedem rozdziałów z których pierwszy (Wstęp) jest wprowadzeniem w ogólne problemy związane z rozwojem metod i urządzeń do elektrochemicznego magazynowania energii. Przeprowadzone tu rozważania wszelkich aspektów rozwoju kierunków badań napotykanym barier technologicznych pozwoliły wskazać na potrzebę poszukiwań nowych materiałów elektrodowych poprawiających zarówno podstawowe parametry pracy superkondensatorów jak i ich stabilność oraz oddziaływanie na środowisko.

Część literaturowa (50 stron) jest poświęcona przeglądowi najważniejszych odniesień naukowych ściśle związanych z podjętą tematyką badawczą i zawiera:

- (i) opis aktywnych elektrochemicznie struktur grafenowych otrzymywanych z przekształconych materiałów grafitowych;
- (ii) przedstawienie mechanizmów działania kondensatorów elektrochemicznych;
- (iii) opis głównych parametrów pracy superkondensatorów i sposobów ich wyznaczania;
- (iv) przedstawienie wad i zalet stosowanych elektrolitów.

Najbardziej obszerne i ogromnie wartościowe są kolejne podrozdziały poświęcone zaprezentowaniu najnowszych badań nad materiałami elektrodowymi domieszkowanymi fosforem i/lub azotem stosowanymi w konstruowaniu superkondensatorów elektrochemicznych. Na uwagę zasługuje tu niezwykle aktualność podjętej tematyki i skrupulatna analiza doniesień naukowych z ostatnich kilkunastu lat publikowanych w najbardziej prestiżowych czasopiśmie o zasięgu światowym. W podsumowaniu studiów literaturowych Autorka wskazuje na uzasadnioną konieczność prowadzenia dalszych poszukiwań metod syntezy i modyfikacji materiałów grafenowych celem uzyskania wydajnych i stabilnych elektrod urządzeń do elektrochemicznego magazynowania energii elektrycznej. Obszerne badania literaturowe pozwoliły Doktorantce formułować bardziej precyzyjnie cele pracy doktorskiej oraz jasno przedstawić etapy działań badawczych realizujących te cele.

Część eksperymentalną otwiera prezentacja zastosowanych materiałów wyjściowych i odczynników użytych w pracy. Następnie opisana jest ogólna procedura syntezy materiałów elektrodowych na bazie zredukowanego tlenku grafenu otrzymanego poprzez utlenienie syntetycznego grafitu handlowego a następnie jego redukcję hydrotermalną lub termiczną z udziałem związków będących prekursorami fosforu i azotu. Szczegółowy opis syntezy poszczególnych grup materiałów elektrodowych, w tym aerożelowych kompozytów tlenku grafenu z polimerami przewodzącymi przedstawiano w kolejnych podrozdziałach. Łącznie, w ramach pracy otrzymano i przebadano 28 nowych materiałów elektrodowych. Kolejno w tekście rozprawy zaprezentowano skrócone opisy technik badawczych za pomocą których dla otrzymanych preparatów elektrodowych wyznaczono parametry charakteryzujące ich właściwości fizykochemiczne:

- (i) struktura porowata wyznaczona w oparciu o izotermy niskotemperaturowej adsorpcji azotu;
- (ii) chemiczne obrazowanie powierzchni metodą skaningowej mikroskopii elektronowej;

- (iii) ilościowa analiza składu pierwiastkowego warstwy powierzchniowej metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów;
- (iv) stopień uporządkowania struktury krystalicznej wyznaczony metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Rozdział ten zamyka opis trzech elektrochemicznych technik pomiarowych: woltamperometrii cyklicznej (CV), galwanostaticznego ładowania – rozładowania prądem o stałym natężeniu (GCD) oraz spektroskopii impedancyjnej (EIS) stosując symetryczny układ dwuelektrodowy, w którym otrzymane i badane materiały stanowiły zarówno elektrodę pracującą jak i przeciw elektrodę. Badania elektrochemiczne prowadzono głównie w wodnych roztworach elektrolitów obojętnych ( $\text{NaClO}_4$  lub  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a dla wybranych układów również w roztworach kwaśnych ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oraz zawierających dodatkowy układ redoksowy. Zastosowane techniki pozwoliły na opis procesów biegnących na elektrodach podczas ich polaryzacji oraz umożliwiły wyznaczenie takich parametrów jak właściwa pojemność elektrochemiczna, gęstość energii i mocy ogniwa, stabilność cykliczną oraz rezystancja wewnętrzną elektrod.

Zasadnicza część wyników pracy doktorskiej zamieszczona jest w rozdziale V w którym w kolejnych podrozdziałach zaprezentowano wyniki badań eksperymentalnych dla poszczególnych grup materiałów elektrodowych:

1. Tlenku grafenu domieszkowanego fosforem gdzie źródłem heteroatomu był kwas fitowy (heksafluoroborany inozytolu) lub fosfor pierwiastkowy ;
2. Tlenku grafenu domieszkowanego azotem i fosforem gdzie źródłem heteroatomów były małowczątkowe związki azotowo- i/lub fosforo-organiczne ;
3. Kompozytów aerozolowych tlenku grafenu i polimerów przewodzących (polianilina i polipyrrol) domieszkowanych fosforem (kwas fitowy);
4. Wysokotemperaturowych areozeli grafenowych domieszkowanych azotem i/lub fosforem gdzie źródłem heteroatomów był amoniak lub woda amoniakalna, kwas fosforowy i trimetylofosfina ;
5. Niskotemperaturowych areozeli grafenowych modyfikowanych azotem gdzie źródłem heteroatomów były woda amoniakalna, szczawian amonu lub p-fenyldiamina .

Ostatni podrozdział (6) zawiera wyniki badań wpływu modyfikacji składu elektrolitu wodnego (odczynu kwasowego i obecności substancji organicznych o charakterze redoksowym) na zachowanie się elektrochemiczne dla kilku wybranych materiałów elektrodowych.

Każdy z pierwszych pięciu podrozdziałów rozpoczyna szczegółowy opis procedury otrzymywania kolejnej grupy materiałów elektrodowych, po czym przedstawione i omówione są wyniki charakteryzowania ich fizykochemicznych właściwości. Następnie prezentowane i omawiane są wyniki badań metodami elektrochemicznymi oraz przeprowadzona jest szczegółowa dyskusja wpływu warunków syntezy na strukturę porowatą i chemiczną budowę powierzchni materiału elektrodowego oraz wpływu tych wszystkich czynników na charakterystykę pracy i zachowanie się materiału w procesach elektrodowych. Taki układ prezentowanych treści pozwala na bieżące analizowanie skuteczności metod syntezy na poprawę jakości materiałów elektrodowych i ich przydatności jako superkondensatorów. Jak wykazano, nie każda z zastosowanych metod syntezy kończyła się pełnym sukcesem; a niektóre z materiałów wykazywały zbyt niską gęstość kumulowanej energii lub były nietrwałe w procesach cyklizacji. Układ treści rozprawy umożliwia obserwację ciągłości procesu twórczego doktorantki, która w kolejnych działaniach badawczych rozwija lub koryguje metody syntezy materiałów elektrodowych w oparciu o wcześniej uzyskane rezultaty. Ostatni podrozdział tej części rozprawy poświęcony jest badaniom wpływu środowiska kwasowego i obecności układów redoksowych (hydrochinon i p-fenylendiamina) na zachowanie elektrodowe sześciu wybranych materiałów. Wiedza zbierana w kolejnych etapach działań badawczych pozwoliła doktorantce wybrać najlepszy materiał elektrodowy oraz skład elektrolitu dla których zbudowany superkondensator wykazywał zarówno wysoką gęstość kumulowanej energii jak i doskonałą stabilność cykliczną. Dodatkowe badania materiału tej elektrody po długotrwałej pracy (12000 cykli ładowania/rozładowania) wykazały brak zmian strukturalnych w jej morfologii.

Zbiorna dyskusja wyników uzyskanych w kolejnych etapach działań badawczych zamieszczona jest w odrębnym wielostronicowym podsumowaniu (Rozdział 6). Doktorantka przedstawiła tu szczegółowe rozważania wpływu szeregu czynników związanych ze strukturą porowatą, budową morfologiczną, obecnością polimerów przewodzących oraz chemicznym składem powierzchni na właściwości decydujące o przydatności materiału jako elektrody superkondensatora. Szkoda, że autorka w ramach podsumowania nie pokusiła się o zbiorcze, tabelaryczne zestawienie otrzymanych materiałów elektrodowych konfrontując ich skład i właściwości z parametrami pracy superkondensatora. Może taka tabela pojawi się w ramach obrony rozprawy doktorskiej?

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe uzyskane w ramach recenzowanej rozprawy uważam szereg stwierdzeń dotyczących metodyki syntezy materiałów elektrodowych

zwiększających stabilność i parametry pracy superkondensatorów przy jednoczesnym zachowaniu umiaru technologicznego. Szczególnie wartościowe jest wykazanie, że niezwykle użytecznym okazał się materiał w formie aerożelu otrzymanego poprzez autoklawową obróbkę tlenku grafenu zdyspergowanego w wodzie amoniakalnej a następnie liofilizowanego w ciekłym azocie. Hybrydowy superkondensator oparty na takich elektrodach w kwasowym elektrolicie zawierającym hydrochinon wykazywał wysoką gęstość energii i gęstość mocy i jednocześnie zachowywał niezmienną pojemność podczas długotrwałej cyklizacji (12 tys. cykli). Osiągnięcie to jest rezultatem skrupulatnych i starannych poszukiwań badawczych doktorantki, a zaproponowana metodyka syntezy materiału elektrodowego i konstrukcji hybrydowych kondensatorów elektrochemicznych wskazuje na istotne możliwości rozwoju urządzeń do magazynowania energii elektrycznej.

Podsumowując ocenę merytoryczną rozprawy stwierdzam, że zaprezentowane w niej wyniki i ich dyskusja, wnoszą istotny i oryginalny wkład w rozwój wiedzy o materiałach elektrodowych otrzymywanych na bazie tlenku grafenu wskazując kierunki poszukiwań metod ich syntezy oraz sposobów modyfikacji układów elektrodowych w celu uzyskania jak najlepszych urządzeń do magazynowania energii elektrycznej. Ranga osiągniętych wyników potwierdzona jest ich częściowym opublikowaniem w znaczących czasopiśmie o obiegu światowym (Applied Surface Science, Journal of Material Science).

Pomimo mojej w pełni pozytywnej opinii przedstawionych wyników i ich dyskusji, jako recenzent czuję się zobowiązany do wskazania pewnych usterek i błędów w tekście pracy doktorskiej. Główna uwaga redakcyjna dotyczy dość częstego powtarzającej się sytuacji omawiania wyników zawartych w tabelach lub grafikach pojawiających się nieraz kilka stron tekstu później. Utrudnia to analizę treści dysertacji i zmusza czytelnika do jej wielokrotnego „kartkowania”. Drobnym minusem pracy jest również niedokładny opis substancji i preparatów użytych w procesach syntezy materiałów, mimo że autorka poświęciła im dwie tabelki. Zasadą w redagowaniu treści naukowych powinno być, że pełna nazwa związku, jego nazwa zwyczajowa oraz stosowany dla niej symbol jeśli nie są prezentowane w tabeli na początku pracy, to powinien być opisany w komplecie gdy po raz pierwszy pojawiają się w tekście, po czym można już operować formami skrótowymi. Tymczasem, np. związek „kwas fitowy” pojawia się na 40-tej stronie, jest wielokrotnie wymieniany jako źródło fosforu, jego wzór jest podany w tabeli 1 (str. 62), ale w całej pracy brak jest innej nazwy niż żargonowa. Podobnie jest z innymi pojęciami, jak np.:

pojęcie „szerokość okna potencjału elektrochemicznego” pojawia się na str. 36 podczas gdy wcześniej można znaleźć żargonowe frazy „praca w szerszych oknach” (str.33) czy „szersze okno stabilnej pracy” (str.35).

Powyższe uwagi, a także kilka innych małych błędów redakcyjnych nie mają istotnego wpływu na bardzo pozytywną ocenę przedstawionej pracy doktorskiej i moje przekonanie o jej wysokim poziomie naukowym. Analiza treści dysertacji wyraźnie wskazuje na wysoką jakość osiągniętych wyników eksperymentalnych, inwencję twórczą w poszukiwaniach nowych sposobów syntezy materiałów oraz metod ich charakteryzowania.

Praca przedstawia w pełni umotywowane i oryginalne rozwiązanie problemu naukowego zawiera kluczowe elementy nowości naukowej w podjętej tematyce badawczej, zarówno na poziom poznawczym jak i w praktycznym wykorzystaniu wyników. Treści wprowadzane w kolejnych rozdziałach pracy udowodniają, że doktorantka dysponuje szeroką znajomością metod stosowanych w elektrochemii, szczególnie w dziedzinie technologii materiałów elektrodowych, i ich zastosowania w konstruowaniu superkondensatorów elektrochemicznych.

Umiejętne wykorzystanie wiedzy literaturowej do projektowania działań badawczych, eksperymenty wykonywane z zastosowaniem nowoczesnych metod badawczych, a przede wszystkim, przekonująca interpretacja wyników kolejnych etapów eksperymentu wskazują na w pełni ukształtowaną osobowość naukową doktorantki, jej zdolności analityczne i umiejętności łączenie wyników badań z dostępną wiedzą. Doktorantka w pełni osiągnęła zakładane cele badawcze co zostało wyraźnie sformułowane w podsumowaniu części doświadczalnej pracy.

### **Wniosek końcowy**

Oświadczam, że doktorantka zaprezentowała się jako w pełni ukształtowana osobowość naukowa, dobrze przygotowana do samodzielnych badań naukowych, potrafiąca sformułować cele badań, znaleźć odpowiednie narzędzia i metody ich realizacji, a także prawidłowo ocenić i zinterpretować osiągnięte wyniki. Recenzowana rozprawa jest samodzielnym i oryginalnym dorobkiem doktorantki a uzyskane wyniki stanowią ważny wkład do nauki i przyczyniają się do rozwoju wiedzy o materiałach elektrodowych na bazie tlenku grafenu stosowanych do konstruowania superkondensatorów. Pewne wymienione powyżej braki i drobne błędy redakcyjne w tekście nie zmniejszają wysokiej wartości recenzowanej pracy dyplomowej.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że zwyczajowe i prawne (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. z 2024r, poz. 1571 z późn. zm.) wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora są w pełni spełnione z wyraźnym nadmiarem. Recenzowana rozprawa stanowi niepodważalną podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, dyscyplinie inżynieria chemiczna.

W związku z tym zwracam się do Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Chemiczna Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Gajewskiej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Toruń, 15.04.2026

Prof. dr hab. Stanisław Biniak  
