



Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Gajewskiej

pt. *“Synteza i charakterystyka materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem i azotem jako materiały elektrodowe superkondensatorów”*

Praca doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Gajewskiej pod w/w tytułem powstała na Politechnice Wrocławskiej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz. Rolę promotora pomocniczego pełnił Pan dr inż. Adam Moyseowicz.

W obliczu transformacji energetycznej oraz konieczności ograniczenia zużycia paliw kopalnych rozwój odnawialnych źródeł energii jest niezbędny. Kluczową rolę odgrywają przy tym efektywne urządzenia do magazynowania energii elektrycznej, oparte na dostępnych, tanich i możliwie ekologicznych surowcach. Do tej grupy można zaliczyć materiały węglowe stosowane jako elektrody w układach magazynowania energii, w tym w kondensatorach elektrochemicznych.

Autorka koncentruje się na modyfikowanych materiałach węglowych przeznaczonych na elektrody kondensatorów elektrochemicznych. Modyfikacja polega na wprowadzeniu do struktury zredukowanego tlenku grafenu (rGO) atomów niemetalu, takich jak azot i fosfor.

Analiza literaturowa wskazuje na bardzo dużą liczbę publikacji dotyczących grafenu i superkondensatorów (ponad 23 000 pozycji w bazie Web of Science), a także tlenku grafenu (ponad 15 000). W przypadku materiałów domieszkowanych fosforem liczba prac jest wyraźnie mniejsza (rzędu setek), podczas gdy domieszkowanie azotem jest szeroko badane (ponad 1 600 publikacji dla układów GO/N). Opiswane są również materiały domieszkowane innymi heteroatomami, takimi jak siarka, chlor czy bor.

Wprowadzenie domieszki do rGO przez Doktorantkę ma na celu zwiększenie efektywności elektrochemicznej tych materiałów w roli elektrod kondensatorów elektrochemicznych. Podjęta tematyka wpisuje się w aktualne i istotne kierunki badań nad nowoczesnymi

materiałami elektrodowymi, które w dłuższej perspektywie mogą przyczyniać się do rozwoju technologii magazynowania energii.

Praca doktorska mgr inż. Katarzyny Gajewskiej składa się z 11 rozdziałów i liczy 174 strony, z czego strony 172–174 obejmują spis dorobku naukowego Autorki. Liczba rysunków wynosi 65, a liczba tabel – 28. Rysunki są starannie przygotowane, jednak w niektórych przypadkach zastosowano niewielką czcionkę w opisach legend i na osiach (ok. 5 pkt, np. rys. 56b). Dla poprawy czytelności w druku można rozważyć jej nieznaczne zwiększenie (≥ 7 pkt), choć w wersji elektronicznej nie ma to większego znaczenia.

Bibliografia (rozdz. 8) obejmuje 268 pozycji, głównie publikacji z czasopism indeksowanych w bazie JCR. W kilku przypadkach występują niedatowane źródła internetowe (oznaczone jako n.d.; poz. 268, 242, 189–193). Dobór literatury świadczy o bardzo dobrej orientacji Doktorantki w tematyce materiałów węglowych do zastosowań elektrochemicznych.

Część wstępna dysertacji (rozdz. 1 i 2; s. 5–48), poprzedzona spisem treści i wstępem, zawiera przegląd literatury dotyczącej nanomateriałów węglowych, ich budowy, metod otrzymywania oraz właściwości chemicznych. Autorka poświęca szczególną uwagę tlenkowi grafenu (GO) oraz zredukowanemu tlenkowi grafenu (rGO), stanowiącym główny przedmiot badań.

Omówiono również aerozele grafenowe jako porowate struktury otrzymywane poprzez usunięcie fazy ciekłej z żelu, w tym z zastosowaniem suszenia nadkrytycznego. Przedstawiono zasady działania kondensatorów elektrochemicznych i układów hybrydowych, ich budowę oraz podział, wraz z podstawami opisu elektrycznej warstwy podwójnej dla elektrod gładkich i porowatych, przywołując trafnie dobrane źródła literaturowe.

Szczegółowo omówiono zagadnienia związane z domieszkowaniem GO i rGO heteroatomami, w szczególności fosforem i azotem. W przypadku fosforu, słabiej opisanego w literaturze, wskazano istniejące luki badawcze. Przegląd literatury przedstawiony w rozdz. 2 świadczy o bardzo dobrej znajomości tematyki przez Autorkę.

Na podstawie analizy stanu wiedzy Autorka sformułowała cel i zakres badań (rozdz. 3), obejmujący opracowanie metod syntezy materiałów grafenowych (GO, rGO) domieszkowanych fosforem, współdomieszkowanych fosforem i azotem oraz domieszkowanych azotem, a także ich charakterystykę strukturalną i fizykochemiczną (budowa, skład chemiczny, porowatość) pod kątem zastosowań w kondensatorach elektrochemicznych.

Zakres pracy obejmuje syntezę materiałów, ich charakterystykę z wykorzystaniem wybranych technik pomiarowych, badania elektrochemiczne przygotowanych elektrod oraz analizę wyników w celu określenia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi materiałów a aktywnością elektrochemiczną elektrod. Uwzględniono również optymalizację składu elektrolitów.

Końcowy fragment rozdz. 3 ma częściowo charakter autoreferencyjny, jednak pozostaje zasadniczo spójny z przedstawioną oceną pracy.

W pracy wykorzystano następujące techniki pomiarowe: dyfraktometrię rentgenowską (XRD), pomiary sorpcji azotu w celu wyznaczenia parametrów porowatości i pola powierzchni właściwej, analizę termogravimetryczną (TGA) do oceny stabilności termicznej oraz analizę składu chemicznego metodą spektroskopii dyspersyjnej promieniowania rentgenowskiego (EDS/EDX). Morfologię materiałów badano z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej z emisją polową (FESEM). Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS) została zastosowana do wyznaczenia energii wiązania (EB) oraz analizy stanów chemicznych pierwiastków na powierzchni badanych próbek.

W zakresie badań elektrochemicznych wykorzystano: woltamperometrię cykliczną prowadzoną w symetrycznym układzie dwuelektrodowym, stałoprądowe cykle ładowania i rozładowania (GCD) oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS).

Dobór metod pomiarowych jest typowy dla badań materiałów węglowych przeznaczonych do magazynowania energii elektrycznej. Należy jednak zauważyć, że spektroskopia Ramana, często stosowana w charakterystyce materiałów węglowych, mogłaby w tym przypadku stanowić uzupełnienie analizy, zwłaszcza w odniesieniu do wpływu domieszkowania azotem i fosforem na położenie pasm charakterystycznych. Metoda ta nie została zastosowana, jednak wyniki XRD dostarczają istotnych informacji o strukturze materiału oraz wpływie domieszkowania na odległości międzypłaszczyznowe badanych materiałów węglowych.

Rozdział 5 (s. 71–138) pt. „Wyniki badań i dyskusja” obejmuje szczegółowy opis syntezy materiałów grafenowych oraz ich modyfikacji poprzez: (i) domieszkowanie fosforem (P-rGO), (ii) współdomieszkowanie azotem i fosforem (N,P-rGO), z wykorzystaniem różnych prekursorów tych pierwiastków, a także (iii) wytwarzanie kompozytów polimerowo-grafenowych. Synteza materiałów wyjściowych (rozd. 4.2) opiera się na metodzie opracowanej w zespole promotora, prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz (RSC Advances, 2015). Praca była realizowana w zespole posiadającym doświadczenie w tym zakresie.

W badaniach symetrycznych kondensatorów elektrochemicznych zastosowano wodne elektrolity: 1 M Na₂SO₄, 2 M NaClO₄ oraz 1 M H₂SO₄, a także 1 M H₂SO₄ z dodatkiem substancji redoks, takich jak hydrochinon (HQ) i p-fenylendiamina (PPD). Zakresy napięć pracy dla większości badanych materiałów przekraczały 1,23 V, a w wybranych przypadkach osiągały wartości powyżej 2 V.

Istotną część badań stanowiło również: (iv) wytwarzanie aerozeli grafenowych domieszkowanych azotem i fosforem oraz (v) synteza aerozeli z rGO domieszkowanego azotem. Autorka przedstawiła ponadto (vi) badania kondensatorów elektrochemicznych z elektrolitami wodnymi zawierającymi układy redoks.

Wykazano, że zastosowanie aerozeli węglowych domieszkowanych azotem w połączeniu z elektrolitami redoks prowadzi do istotnej poprawy parametrów elektrochemicznych. Autorka wskazuje na kluczowe czynniki odpowiedzialne za ten efekt, takie jak zwiększona przewodność elektryczna, poprawiona zwilżalność oraz modyfikacja struktury elektronowej wynikająca z obecności różnych form azotu (pirydynowego, pirolowego i czwartorzędowego).

Materiał N-rGO aero (NH₄OH:GO = 5:1), zawierający wskazane formy azotu, został wykorzystany w badaniach z elektrolitami zawierającymi układ redoks chinon–benzochinon (HQ/BQ) oraz p-fenylendiaminę (PPD) w środowisku kwasu siarkowego. Uzyskane wyniki są obiecujące, m.in. osiągnięto pojemność 438 F·g⁻¹ dla rGO aero w 1 M H₂SO₄ z dodatkiem HQ i PPD o niskich stężeniach.

Istotnym elementem optymalizacji było zastosowanie liofilizacji zamiast suszenia próżniowego, co prowadziło do zwiększenia porowatości materiału, w tym udziału mezoporów, korzystnych z punktu widzenia transportu jonów.

Rozdz. 6. stanowi rozbudowane podsumowanie (s. 139–144), zredagowane w sposób klarowny i logiczny, pomocny przy porównaniu licznych materiałów elektrodowych. Ostatni, Rozdział 7., zatytułowany „Wnioski”, zawiera siedem kluczowych konkluzji przedstawionych w formie punktów. W trakcie obrony celowe byłoby szersze wyjaśnienie wniosku 7. (s. 147), dotyczącego braku konieczności zawężania tzw. „okna potencjałów” dla układów zawierających pary redoksove, w kontekście utrzymania korzystnych parametrów elektrochemicznych.

Bogaty materiał doświadczalny uzyskano w ramach eksploracyjnej strategii badawczej, dostosowywanej na bieżąco do obserwowanych wyników. Nie wszystkie próby syntezy przyniosły oczekiwany efekt - wprowadzenie fosforu jako domieszki do struktury węgla sp² nie

zostało jednoznacznie potwierdzone. Autorka zidentyfikowała natomiast obecność grup funkcyjnych zawierających fosfor, wykorzystując w tym celu analizę XPS. Wskazano również na korzystny wpływ fosforu jako czynnika zwiększającego stabilność materiału elektrodowego względem degradacji, jednak uzyskane parametry elektrochemiczne P-rGO były wyraźnie niższe w porównaniu z wyjściowym rGO.

Z analizy części literaturowej wynika, że domieszkowanie atomami azotu i/lub fosforu rozumiane jest klasycznie jako wprowadzenie heteroatomów do płaszczyzny węgla sp^2 . W przypadku fosforu nie zostało to jednak jednoznacznie osiągnięte. W pracy doktorskiej termin „domieszkowanie” stosowany jest szerzej - obejmuje nie tylko podstawienie heteroatomów w sieci, lecz także wprowadzenie ich w postaci grup funkcyjnych oraz obecność (okluzję/adsorpcję) związków zawierających dany pierwiastek w porach matrycy węglowej, co ilustruje m.in. opis materiału N,P-rGO AM:PhA:GO oraz interpretacja aktywności elektrochemicznej w odniesieniu do reakcji redoksowych związku PPD (s. 37). W tym kontekście Autorka de facto rozszerza znaczenie pojęcia „domieszkowanie” w odniesieniu do badanych materiałów.

Dodatkowo nasuwa się pytanie dotyczące natury strukturalnej otrzymanych materiałów: stosowana nazwa „grafen” sugeruje strukturę jednowarstwową, podczas gdy z opisu eksperymentalnego wynika, że badane układy mają charakter wielowarstwowy. Kwestia ta wymagałaby doprecyzowania.

Z racji roli recenzenta przedstawiam poniższe uwagi, które nie umniejszają mojej wysokiej oceny pracy:

- Czy przeprowadzono testy dla warstw elektrodowych o różnej grubości / różnej ilości materiału naniesionego na kolektor prądowy? Pytanie to nawiązuje do modelu EDL zaproponowanego przez A. Kovalenko, dla węgla nanoporowatych, ECS Transactions, 41 (22) 133-149 (2012).
- Wartości liczbowe uzyskane z pomiarów EIS oraz innych badań elektrochemicznych nie są odnoszone do geometrii elektrod, co może utrudniać ich jednoznaczną interpretację i porównanie.
- Str. 61: W tekście użyto określenia „roztwór GO”, co jest powszechną praktyką w literaturze, jednak z punktu widzenia ścisłej terminologii fizykochemicznej bardziej adekwatne byłoby określenie „dyspersja koloidalna” lub „zawiesina koloidalna”, ponieważ tlenek grafenu nie tworzy roztworów właściwych, lecz układy koloidalne złożone z rozproszonych płatków.

- Tytuł pracy jest poprawny merytorycznie i adekwatnie odzwierciedla jej zawartość, jednak wymaga drobnej korekty językowej w zakresie składni. Uwaga ta dotyczy również tytułu w rozdz. 5.4.2.
- W pracy pojawiają się sformułowania o charakterze oceniającym (np. „praca wnosi istotny wkład...” – s. 59, pierwszy wiersz), które w tego typu opracowaniach powinny być pozostawione ocenie czytelnika lub recenzenta. Wskazane byłoby zastąpienie ich bardziej opisowym przedstawieniem uzyskanych wyników i ich znaczenia.
- W pracy występują nieliczne literówki oraz sporadyczne niedokończone zdania.

Do najważniejszych walorów pracy, o dużym potencjalnym znaczeniu praktycznym, zaliczyć należy:

- podejmowanie decyzji dotyczących doboru substratów z uwzględnieniem aspektów ochrony środowiska, istotnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań przemysłowych,
- optymalizację metody hydrotermalnej domieszkowania dla materiałów typu P-rGO oraz N,P-rGO, poprzez dobór parametrów prowadzących do uzyskania korzystnych wartości pola powierzchni właściwej, zachowania porowatości oraz odpowiedniej struktury materiału,
- wykorzystanie liofilizacji w procesie wytwarzania aerożelowych struktur rGO oraz kompozytów z polimerami przewodzącymi, co prowadzi do rozwinięcia sieci kanałów dla transportu masy, związanych z obecnością mezoporów oraz obniżeniem rezystancji dyfuzyjnej, potwierdzonym wynikami badań EIS,
- wykazanie, że obecność fosforu może sprzyjać powstawaniu zróżnicowanych form azotu w matrycy węglowej,
- identyfikację zależności pomiędzy rezystancją przeniesienia ładunku (R_{ct}) a polem powierzchni właściwej (S_{BET} (str. 88) dla jednego z badanych układów, co wskazuje na istotną rolę mezoporów w kształtowaniu właściwości elektrochemicznych węgla.

Analiza bibliometryczna artykułów naukowych stanowiących dorobek pani mgr inż. Katarzyny Gajewskiej wskazuje, że zostały one opublikowane w czasopiśmie międzynarodowych wydawnictw: MDPI (1 publikacja, *Materials*), Elsevier (1 publikacja, *Applied Surface Science*), Springer (2 publikacje, *Journal of Materials Science*) oraz Wiley (1 publikacja, *ChemElectroChem*). Sumaryczny współczynnik oddziaływania (IF) tych prac wynosi 21,423.

Pani mgr inż. Katarzyna Gajewska brała udział w 11 międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, z czego w ośmiu przypadkach prezentowała wyniki w formie wystąpień ustnych. Uczestniczyła również w realizacji dwóch projektów badawczych dotyczących elektrochemicznych urządzeń do magazynowania energii.

Aktywność publikacyjną oraz udział w konferencjach należy ocenić bardzo wysoko.

Doktorantka w swojej pracy wykazała umiejętność projektowania układu elektroda/elektrolit do zastosowań w kondensatorach elektrochemicznych. Przedstawiła zależności między warunkami syntezy materiałów węglowych a ich właściwościami fizykochemicznymi. Analiza mechanizmu procesu elektrodowego umożliwiła świadomy dobór materiałów w taki sposób, aby magazynowanie ładunku w warstwie podwójnej (EDL) było efektywnie sprzężone z pojemnością wynikającą z reakcji faradajowskich. Postawione cele pracy zostały osiągnięte. Praca zawiera obszerny materiał doświadczalny oraz jego interpretację, obejmujące elementy nowości naukowej.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska pani mgr inż. Katarzyny Gajewskiej pt. *„Synteza i charakterystyka materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem i azotem jako materiały elektrodowe superkondensatorów”* spełnia wymagania określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668, z późn. zm.). Wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora.

Ana Lisowska - Oleksiak