



Wrocław, 19.03.2026

Dr hab. Paweł Głuchowski, prof. INTiBS PAN

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

mgr inż. Katarzyny Gajewskiej zatytułowanej

„Synteza i charakterystyka materiałów grafenowych domieszkowanych fosforem i azotem jako materiały elektrodowe superkondensatorów”

Praca została wykonana pod kierunkiem promotora, prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz, przy udziale promotora pomocniczego, dr. inż. Adama Moyseowicza. Tematyka pracy mieści się w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych, w dyscyplinie inżynierii chemicznej. Przedmiotem rozprawy doktorskiej było opracowanie i charakterystyka materiałów grafenowych domieszkowanych azotem i fosforem, przeznaczonych do zastosowania jako materiały elektrodowe w superkondensatorach. Tematyka pracy wpisuje się w aktualny i intensywnie rozwijający się nurt badań nad nowoczesnymi systemami magazynowania energii, które odgrywają kluczową rolę w transformacji energetycznej oraz integracji odnawialnych źródeł energii. W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się materiałom węglowym o wysokiej powierzchni właściwej i odpowiednio rozwiniętej strukturze porowatej, które umożliwiają efektywne magazynowanie energii poprzez mechanizm podwójnej warstwy elektrycznej, pseudopojemnościowy czy hybrydowy. W tym kontekście grafen oraz jego pochodne stanowią jedną z najbardziej obiecujących grup materiałów elektrodowych. Ich właściwości mogą być dodatkowo modyfikowane poprzez domieszkowanie heteroatomami, co wpływa na przewodnictwo elektryczne, właściwości powierzchniowe oraz aktywność elektrochemiczną.

Rozprawa obejmuje zarówno syntezę nowych materiałów grafenowych, jak i ich szeroką charakterystykę fizykochemiczną oraz elektrochemiczną, ze szczególnym uwzględnieniem zastosowania w superkondensatorach pracujących w różnych układach elektrolitowych. Praca liczy 174 strony, zawiera rozbudowaną część literaturową, szczegółowy opis metodyki eksperymentalnej, wyniki badań wraz z ich interpretacją, podsumowanie, wnioski oraz bogatą bibliografię. Układ pracy jest logiczny i odpowiada standardowej strukturze rozpraw doktorskich w dziedzinie nauk technicznych.

Tematyka rozprawy jest aktualna i naukowo uzasadniona. Rozwój efektywnych technologii magazynowania energii stanowi jedno z najważniejszych wyzwań współczesnej energetyki.

Superkondensatory, dzięki wysokiej gęstości mocy oraz bardzo dużej trwałości cyklicznej, są ważnym uzupełnieniem technologii akumulatorowych. Jednym z głównych ograniczeń superkondensatorów jest jednak stosunkowo niska gęstość energii. W związku z tym intensywnie poszukuje się nowych materiałów elektrodowych, które pozwolą zwiększyć pojemność elektrochemiczną i napięcie pracy urządzenia. W tym kontekście interesującym aspektem badań jest domieszkowanie materiałów węglowych heteroatomami, takimi jak azot czy fosfor, które mogą zwiększać aktywność elektrochemiczną materiałów, poprawiać przewodnictwo elektryczne, czy generować dodatkowe centra aktywne.

Cel pracy został sformułowany jasno i polegał na opracowaniu metod syntezy materiałów grafenowych domieszkowanych azotem i fosforem, określeniu ich właściwości strukturalnych i chemicznych oraz ocenie ich przydatności jako materiałów elektrodowych w superkondensatorach. Zakres badań obejmował również opracowanie kompozytów grafenowych z polimerami przewodzącymi, a także aerożeli grafenowych, co znacząco rozszerzyło wartość poznawczą pracy. Należy podkreślić, że zakres pracy jest szeroki i ambitny, a jednocześnie spójny tematycznie.

Rozdział drugi stanowi obszerny i kompleksowy przegląd literatury, obejmujący kluczowe zagadnienia związane ze strukturą oraz właściwościami materiałów grafenowych, metodami syntezy grafenu i jego pochodnych, mechanizmami działania superkondensatorów, charakterystyką stosowanych elektrolitów, materiałami elektrodowymi, a także strategiami domieszkowania grafenu heteroatomami. Przegląd literaturowy został opracowany w sposób logiczny, spójny i uporządkowany.

Część eksperymentalna została opracowana w sposób szczegółowy, przejrzysty i dobrze uporządkowany. Autorka w klarowny sposób opisuje zastosowane odczynniki, metody syntezy materiałów grafenowych, procedury przygotowania elektrod oraz wykorzystane techniki badań fizykochemicznych i elektrochemicznych. W pracy zastosowano szeroki zestaw metod charakterystyki materiałów, obejmujący m.in. sorpcję azotu (BET), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), spektroskopię fotoelektronów (XPS), dyfrakcję rentgenowską (XRD), analizę termogravimetryczną (TGA), a także metody elektrochemiczne, takie jak woltamperometria cykliczna (CV) oraz pomiary galwanostaticzne ładowania–rozładowania (GCD). Zastosowane techniki badawcze umożliwiają ocenę otrzymanych materiałów zarówno pod względem ich struktury, jak i właściwości funkcjonalnych.

Najbardziej rozbudowaną część pracy stanowi rozdział poświęcony prezentacji wyników badań oraz ich dyskusji. Autorka w sposób systematyczny analizuje kolejne grupy materiałów, obejmujące zredukowany tlenek grafenu domieszkowany fosforem, materiały współdomieszkowane azotem i fosforem, kompozyty grafenowe z polimerami przewodzącymi, aerozele grafenowe, a także układy superkondensatorów wykorzystujące elektrolity redoks. Interpretacja wyników jest w większości przypadków poprawna i dobrze osadzona w aktualnym stanie wiedzy literaturowej.

Do najważniejszych osiągnięć rozprawy można zaliczyć opracowanie metod syntezy aerożeli grafenowych domieszkowanych fosforem oraz współdomieszkowanych azotem i fosforem. Istotnym elementem pracy była także kompleksowa charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych materiałów, pozwalająca na szczegółowe zrozumienie ich struktury i właściwości. Wykazano wpływ domieszkowania na właściwości elektrochemiczne elektrod,

co ma kluczowe znaczenie w kontekście ich zastosowań w magazynowaniu energii. Praca ma zarówno charakter poznawczy, jak i aplikacyjny, co znacząco zwiększa jej wartość naukową.

Dorobek naukowy mgr inż. Katarzyny Gajewskiej obejmuje publikacje w renomowanych czasopiśmie międzynarodowych, aktywny udział w konferencjach naukowych oraz zaangażowanie w realizację projektów badawczych. W zakresie publikacji naukowych Autorka jest współautorką pięciu artykułów opublikowanych w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, takich jak *Materials*, *Journal of Materials Science*, *ChemElectroChem* oraz *Applied Surface Science*. Prace te dotyczą przede wszystkim syntezy i charakterystyki materiałów grafenowych, w tym kompozytów z polimerami przewodzącymi, materiałów domieszkowanych heteroatomami oraz aerożeli grafenowych, a także ich zastosowania w elektrochemicznych magazynach energii, w szczególności w superkondensatorach. Istotnym elementem aktywności naukowej Doktorantki jest również udział w licznych konferencjach krajowych i międzynarodowych. Wyniki badań prezentowane były zarówno w formie posterów, jak i wystąpień ustnych, m.in. podczas konferencji ANM w Aveiro, CESEP w Budapeszcie czy Torunian Carbon Symposium. Aktywność konferencyjna świadczy o dużym zaangażowaniu w upowszechnianie wyników badań oraz umiejętności ich prezentacji w środowisku międzynarodowym. Ponadto mgr inż. Katarzyna Gajewska brała udział w realizacji projektów badawczych, zarówno międzynarodowych, jak i krajowych. Była wykonawcą w projekcie finansowanym przez Consortium for Battery Innovation (USA), dotyczącym wpływu grup funkcyjnych powierzchni węglowych na właściwości elektrochemiczne elektrod ołowio-węglowych, a także w projekcie STABLEBAT finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki, poświęconym opracowaniu stabilnych materiałów anodowych dla akumulatorów sodowo-jonowych. Całokształt dorobku naukowego wskazuje na spójny rozwój zainteresowań badawczych w obszarze materiałów węglowych i elektrochemicznego magazynowania energii oraz potwierdza aktywny udział Doktorantki w działalności naukowej.

Pomimo wysokiego poziomu pracy można wskazać kilka kwestii, które mogłyby zostać dodatkowo doprecyzowane lub rozwinięte.

Doktorantka opisuje w pracy, materiałem wyjściowym w syntezie materiałów grafenowych był tlenek grafenu (GO) i zredukowany tlenek grafenu (rGO), oraz, że utlenianie grafitu (TimCal) przeprowadzono w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych Politechniki Wrocławskiej wg zmodyfikowanej metody Hummersa. Nie podano natomiast źródła grafitu jak i tlenku grafitu.

Doktorantka, opisując metodę przygotowania P-rGO modyfikowanego fosforem czerwonym napisała, że wykorzystano CTAB jako stabilizator dyspersji RP. Natomiast CTAB, może być źródłem azotu, co mogło dodatkowo zaburzyć interpretację wyników. Natomiast akurat dla tych próbek nie przeprowadzono analizy XPS, która dałaby informację, czy w strukturze mamy obecny azot. Czy doktorantka próbowała określić wpływ CTAB jako potencjalnego źródła azotu w kompozycie?

Tezę doktorantki „Brak rozwiniętej struktury porowatej sugeruje blokadę porów rGO przez produkty rozkładu prekursorów N i P w procesie hydrotermalnym. PPD ulega w temperaturze ok. 180 °C częściowej polimeryzacji i kondensacji z tworzeniem aromatycznych oligomerów i ugrupowań azotowych (-NH-, -C=N-), które mogą osadzać się w porach materiału grafenowego” mogłoby potwierdzić wykonanie analizy TG/DTA

W pracy nie dla wszystkich kompozytów wykonano analizę XRD, SEM, XPS, co sprawia, że interpretacja wyników opiera się głównie na analizie parametrów elektrochemicznych, bez podparcia zakładanych też wynikami badań strukturalnych, morfologicznych czy chemicznych. Badania te pozwoliłyby na zbadanie wpływu fosforu i azotu z kompozytu (np. XPS kompozytu po procesie ładowania/rozładowania pozwoliłby określić jego skład chemiczny i nowo powstałe związki), tworzenia się nowych związków na powierzchni czy w objętości kompozytu (np. blokada porów materiału grafenowego przez fosforanowe grupy przyłączone do struktury rGO i produkty rozkładu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mogą być tak naprawdę wynikiem rekrytalizacji H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) czy degradacji morfologicznej podczas badań pod dużymi obciążeniami prądowymi, czy badaniach cykliczności. Dlaczego badania zostały wykonane tylko dla wybranych materiałów.

W badaniach brakuje mi również analiz ramanowskich i FTIR, które byłyby dobrym narzędziem określającym jakość, stopień zdefektowania i ilość warstw rGO, jak również obecne grupy funkcyjne na powierzchni kompozytu.

Do badań P-rGO modyfikowanego kwasem fitowym oraz P-rGO modyfikowanego fosforem czerwonym, użyto prawdopodobnie tego samego materiału wyjściowego (rGO). Dlaczego w takim razie wyniki uzyskane dla rGO (gęstość energii czy stabilność cykliczna) są różne w obu przypadkach (np. odpowiednio rys. 33c i 35c, czy 23,9 Wh kg<sup>-1</sup> i 17,8 Wh kg<sup>-1</sup> przy tej samej gęstości mocy)?

Doktorantka mogłaby bardziej szczegółowo opisać rolę aktywacji CO<sub>2</sub> w mechanizmach modyfikacji struktury węglowej w aerożelach.

Kilka stwierdzeń doktorantki np. „zbadano potencjał materiałów zawierających rGO, PANI lub PPy i PhA ... ponieważ łączą dobrą przewodność elektryczną, pseudopojemność i zwilżalność”, „Rezystancja objętościowa RB jest niska ... są efektem głównie przewodnictwa elektronowego materiału i jego zwilżalności”, „Co więcej, wprowadzenie grup azotowych mogło poprawić przewodnictwo elektryczne i zwilżalność elektrod” oraz „Powyższe wyniki wskazują, że podczas długotrwałej pracy cyklicznej stopniowo zwiększa się zwilżalność materiałów elektrodowych, a tym samym dostęp do dodatkowych miejsc aktywnych do magazynowania ładunku” pokazuje jak ważnym aspektem jest zwilżalność kompozytu, ale w całej pracy nie znalazłem ani opisu czym jest ta zwilżalność ani opisu mechanizmów, które sprawiają, że zwilżalność poprawia parametry elektrochemiczne kompozytów.

Skąd dobór akurat takich prekursorów jak amitrol, fosfoseryna, fosforan pirydoksalu, polianilina, polipirol?

Doktorantka, opisując dyfraktogramy XRD, przypisuje refleksy przy ok. 25° i 43° (2θ) grafitowi. O ile położenie tych refleksów mogłoby sugerować obecność grafitu, to w analizowanych widmach obserwowane są wyraźnie szerokie pasma, a nie ostre, dobrze zdefiniowane piki charakterystyczne dla uporządkowanej struktury grafitowej. W związku z tym nie można jednoznacznie przypisać tych sygnałów grafitowi. Zasadne byłoby zatem skorygowanie opisu dyfraktogramów i odniesienie się raczej do struktur o niskim stopniu uporządkowania (np. materiałów grafenowych lub amorficznych form węgla).

W pracy w części podsumowującej bardzo pomocna byłaby tabela opisująca wszystkie wykonane próbki, zastosowane warunki syntezy i użyte domieszki, ich pojemności, gęstości energii itd., która w łatwy sposób pozwoliłaby na prześledzenie powiązań pomiędzy

morfologią, domieszką a parametrami elektrochemicznymi kompozytów. Interesujące byłoby także porównanie opracowanych materiałów z komercyjnymi materiałami elektrodowymi stosowanymi w superkondensatorach.

Ponadto występują drobne błędy takie jak:

- str. 14 „W temperaturach 140 – 180 °C zachodzi intensywne odparowanie interkalowanych cząsteczek wody” – woda interkaluje a nie jest interkalowana
- Zamiast używać określenia „dopant” użyłbym raczej określenia domieszka/podstawnik
- str. 83 zamiast p-fenylo-diamina powinno być p-fenylenodiamina
- str. 86 wzór II jest powtórzony

Powyższe uwagi nie umniejszają jednak jakości merytorycznej badań, które stanowią zbiór interesujących i oryginalnych wyników, wnoszących istotny wkład zarówno do poznania właściwości materiałów grafenowych, jak i ich potencjalnych zastosowań aplikacyjnych.

Podsumowując recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Katarzyny Gajewskiej stanowi wartościowe opracowanie naukowe poświęcone syntezie oraz charakterystyce materiałów grafenowych domieszkowanych heteroatomami, przeznaczonych do zastosowań w superkondensatorach. Autorka wykazała się bardzo dobrą znajomością literatury przedmiotu, umiejętnością planowania i prowadzenia badań eksperymentalnych, a także zdolnością do trafnej analizy i interpretacji uzyskanych wyników.

Przedstawiona rozprawa spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w obowiązujących przepisach. Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Katarzyny Gajewskiej spełnia ustawowe wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora zgodnie z Ustawą „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (art. 187 pkt 3 z dnia 20 lipca 2018 r.). W związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Katarzyny Gajewskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem



Paweł Głuchowski

