



Prof. dr hab. Paweł J. Kulesza
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Pracownia Elektroanalizy Chemicznej
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
Tel: (22) 5526200
Fax: (22) 5526434
E-mail: pkulesza@chem.uw.edu.pl

28 lutego 2019 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANA MGR INŻ. ADAMA MOYSEOWICZA

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Adama Moyseowicza zatytułowana „Kompozyty polimerów przewodzących i nanostrukturalnych materiałów węglowych jako elektroda superkondensatora” została wykonana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz jako promotora. Praca ta była częściowo realizowana w ramach projektów finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, w tym Preludium (kierownik: Adam Moyseowicz) oraz projektu europejskiego finansowanego przez Fundusz badawczy Węgla i Stali (kierownik: Grażyna Gryglewicz).

Tematyka pracy obejmuje przygotowanie, szeroką charakterystykę fizykochemiczną, opis procesów zachodzących oraz optymalizację działania wybranych materiałów kompozytowych wykazujących się zdolnością do magazynowania ładunku w kondensatorach elektrochemicznych przy zachowaniu wysokiej gęstości mocy. Podjęte przez Pana mgr inż. Adama Moyseowicza badania z pogranicza chemii nanomateriałów węglowych, inżynierii materiałowej i fizykochemii powierzchni, zmierzające do rozwinięcia metodologii otrzymywania nowych materiałów zawierających polimery przewodzące i nanostruktury węglowe (w tym nanowłókna węglowe i zredukowany tlenek grafenu), a także – w przypadku układów trójskładnikowych – tlenek żelaza w celu wyjaśnienia procesów elektrochemicznych zachodzących w elektrolitach wodnych na granicy faz elektroda/elektrolit w kontekście ich wykorzystania do konstrukcji kondensatorów elektrochemicznych, a także optymalizacji działania w różnych warunkach pomiarowych są bardzo ważne zarówno z punktu widzenia praktycznego jak i poznawczego, a także ze względu na konieczność uzyskiwania lepszych parametrów pracy superkondensatorów. Ponadto mając na względzie takie parametry działania kondensatorów jak wartość maksymalnego napięcia czy gęstość energii, Autor zwraca uwagę na znaczenie istnienia rozwiniętej struktury porowatej węgla aktywnych, pseudopojemnościowe właściwości polimerów przewodzących, problemy wynikające z ograniczonej trwałości tych polimerów, jak i też na możliwość tworzenia nowych organiczno-

nieorganicznych materiałów kompozytowych o podwyższonej stabilności, w tym układów zawierających tlenki metali. Podjęta w pracy problematyka jest zgodna ze współczesnymi trendami w chemii kondensatorowych materiałów elektrodowych i elektrochemii technicznej, a w szczególności w badaniach nad konstrukcją nowych elektrochemicznych źródeł energii.

Praca doktorska Pana Adama Moyseowicza składa się z *Wstępu*, *Przeglądu literatury*, oraz *Części eksperymentalnej* opisującej materiały i odczynniki stosowane podczas realizacji badań, procedury pomiarowe i syntetyczne, stosowaną aparaturę pomiarową i opis metodologii badań. W rozprawie jest też omówiony *Cel i zakres pracy*. W kolejnej części są przedstawione, opisane i przedyskutowane wyniki badań własnych dotyczących charakterystyki materiałów węglowych, kompozytów dwuskładnikowych z polimerami przewodzącymi, kompozytów trójskładnikowych, układów z tlenkiem żelaza i tlenkiem cyny, wpływu doboru składników na ich właściwości elektrochemiczne. Na rozprawę składa się również *Podsumowanie*, *Wnioski* oraz spis stosowanych symboli i akronimów. Autor dokonuje również zestawienia swoich dotychczasowych osiągnięć naukowych i załącza spis publikacji wystąpień konferencyjnych oraz określa swój udział w projektach badawczych. Na końcu pracy pojawia się streszczenie w języku polskim i abstrakt w języku angielskim.

Po krótkim wprowadzeniu, Pan mgr inż. Adam Moyseowicz poprawnie definiuje zagadnienie i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu. Następnie Autor wprowadza czytelnika w problematykę procesów zachodzących w podwójnej warstwie elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda/roztwór oraz badań związanych z przygotowaniem i optymalizacją działania węglowych materiałów elektrodowych dla potrzeb kondensatorów elektrochemicznych. Zostaje zwrócona szczególna uwaga na nanowłókna i nanorurki węglowe oraz na grafen i materiały grafenowe. Wspomniane są również tak zwane kondensatory pseudopojemnościowe zdolne do akumulacji energii w oparciu o szybkie i odwracalne procesy redoks. W tym kontekście Autor opisuje polimery przewodzące oraz możliwość tworzenia materiałów kompozytowych z układami węglowymi, a także wybranymi tlenkami metali przejściowych. W odczuciu recenzenta, literaturowa część pracy uwzględnia najważniejsze osiągnięcia w wyżej wymienionych dziedzinach.

W dalszej części rozprawy Pan Adam Moyseowicz dokonuje opisu warunków eksperymentalnych, sposobu przygotowania materiałów elektrodowych, a potem przechodzi do przedstawienia uzyskanych przez siebie wyników oraz do ich dyskusji. W pracy można

rozdzielić kilka nurtów tematycznych obejmujących analizę elektrochemiczną materiałów elektrodowych otrzymanych jako kompozyty dwuskładnikowe i trójskładnikowe, w tym układy zawierające polimery i kopolimery przewodzące, a także nanomateriały węglowe o różnym stopniu rozwinięcia struktury porowatej. Dyskusja właściwości zaproponowanych materiałów została poparta charakterystyką fizykochemiczną, w tym badaniami sorpcyjnymi, analitycznymi spektroskopowymi, analizą termogravimetryczną, rentgenowską analizą strukturalną, mikroskopią elektronową, rentgenowską spektroskopią fotoelektronów XPS oraz analizą elektrochemiczną, włączając pomiary impedancyjne.

Przedmiotem zainteresowań Pana Adama Moyseowicza była optymalizacja procesów zachodzących na granicy faz elektroda/roztwór z uwzględnieniem struktury porowatej elektrod węglowych oraz reakcji redoks do konstrukcji hybrydowych kondensatorów elektrochemicznych. Można zatem powiedzieć, że Autor zmierza do przygotowania nowej generacji materiałów organiczno-nieorganicznych wykazujących się stabilnością w roztworach wodnych zarówno w warunkach ładowania warstwy podwójnej jak i tzw. faradajowskich efektów pseudopojemnościowych. Ponadto Pan Adam Moyseowicz ustosunkowuje się do konieczności poszerzenia zakresu potencjałów działania elektrod superkondensatora dobierając odpowiedni elektrolit lub stabilizując materiał elektrodowy poprzez wprowadzenie tlenków żelaza do układu kompozytowego. Zastosowanie materiału będącego kombinacją polimeru przewodzącego, tlenku metalu przejściowego i materiału prowadzi do podwyższenia pojemności jak i poprawy stabilności podczas wielokrotnego ładowania i rozładowania. W ramach dyskusji wyników badań, Doktorant wskazuje na możliwość optymalizacji działania istniejących układów oraz projektowania nowych materiałów kompozytowych.

Przesłana mi do recenzji rozprawa doktorska odwołuje się do licznych (siedmiu) prac Pana Adama Moyseowicza (jako współautora) opublikowanych w czasopiśmie indeksowanym w bazie *Journal Citation Reports* (czyli z tzw. *Listy Filadelfijskiej*). Większość prac ma charakter opracowań wieloautorskich, w których jednak Pan mgr inż. Moyseowicz wydaje się mieć dominujący lub istotny wkład wykonawczy lub koncepcyjny (w czterech pracach jest pierwszym autorem). Zatem Jego praca doktorska jest oparta na wynikach badań własnych opublikowanych w różnych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, w tym w tak znanych czasopiśmie jak *Journal of Materials Chemistry* (Royal Society of Chemistry), *Electrochimica Acta* (Elsevier), *Composites Part B: Engineering* (Elsevier), czy *Journal of Materials Science* (Springer).

Przechodząc do oceny układu i techniki pisania pracy, należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana bardzo starannie, Pan mgr inż. Adam Moiseowicz poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz opisuje znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu dla nauki i technologii układów o potencjalnym znaczeniu do magazynowania energii w kondensatorach elektrochemicznych. Należy również podkreślić, że w części literaturowej, Autor wprowadza dość przejrzyste czytelnika w problematykę badań związanych z przygotowaniem, charakterystyką i optymalizacją działania kondensatorów elektrochemicznych oraz z zastosowaniami nanostrukturalnych materiałów węglowych, polimerów przewodzących i ich kompozytów. W odczuciu recenzenta, ta część pracy uwzględnia najważniejsze informacje i osiągnięcia w dziedzinie. Następnie Pan Adam Moiseowicz podejmuje dyskusję uzyskanych wyników i dokonuje starannego opisu warunków eksperymentalnych (sposobu przygotowania i charakteryzowania materiałów elektrodowych), a także ich ewentualnego domieszkowania czy modyfikowania w celu uzyskania pożądanych właściwości elektrochemicznych. Zaproponowane materiały, warstwy, nanostruktury były poparte charakterystyką fizykochemiczną, w tym elektrochemiczną, strukturalną, spektroskopową i mikroskopową. W tym kontekście, trafny dobór wielu diagnostycznych technik pomiarowych takich jak badania sorpcji azotu na analizatorze powierzchni, woltamperometria cykliczna, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, spektroskopia w poczerwieni, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia fotoelektronów typu XPS, skaningowa mikroskopia elektronowa, analiza elementarna czy termogravimetria świadczy o bardzo dobrym opanowaniu warsztatu pracy przez Doktoranta.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy doktorskiej Pana mgr inż. Adama Moiseowicza jest przeprowadzenie systematycznych badań w celu określenia i wyjaśnienia - na przykładzie wybranych elektrodowych materiałów kompozytowych - wpływu morfologii materiału, domieszkowania i modyfikacji jego powierzchni oraz składu na efektywność przeniesienia i akumulacji ładunku. Uzyskane przez Autora wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności zaproponowanych materiałów kompozytowych - w szczególności materiałów trójskładnikowych zawierających polimer, nanomateriał węglowy i związek nieorganiczny - do elektrochemicznej akumulacji ładunku. Należy zaznaczyć, iż praca doktorska Pana Adama Moiseowicza prezentuje znaczną ilość wyników poprzednio nieznanymi w literaturze naukowej. Uważam, że praca jest opracowana starannie, a wyniki są opisane zwięzłym i precyzyjnym językiem. Stronę edytorską pracy (w tym jakość rysunków) oceniam również

wysoko. Recenzent nie ma wątpliwości, że pomiary zostały przeprowadzone sumiennie, a uzyskane wyniki są przekonujące. Podobne stwierdzenie odnosi się do wniosków.

Po przeczytaniu pracy, pojawia się kilka uwag czy pytań odnośnie sposobu opisu czy dyskusji wyników, które z pewnością mogą być wyjaśnione w trakcie publicznej obrony pracy.

- (1) Co można powiedzieć o powtarzalności działania i uzyskanych parametrów pojemnościowych dla niezależnie przygotowanych elektrod kompozytowych, w szczególności trójskładnikowych?
- (2) Czy mieszaninę tlenku żelaza(III) i tlenku cyny(IV) można uznać za spinel? Jakie parametry fizykochemiczne, w tym elektrochemiczne przemawiają lub ograniczają zastosowania tych tlenków w charakterze układów pseudopojemnościowych?
- (3) Nie negując ogólnej poprawności klasyfikacji kondensatorów elektrochemicznych oraz opisu uzyskanych wyników, może należałoby silniej podkreślić podczas opisu kondensatorów pseudopojemnościowych (strony 12-16), że kryterium ich definiowania oparte na zachodzeniu procesów redoks (faradajowskich) uważa się obecnie za niewystarczające. Konieczne jest rozróżnienie procesów pseudopojemnościowych od tych procesów redoks, które zachodzą w bateriach, w tym bateriach wysokiej mocy. Często podkreśla się, że reakcje redoks efektywnie kontrolowane dyfuzją i związane z tym transport i akumulacja ładunku (zależności prądowo-napięciowe mają charakter „pików” raczej niż kształt „prostokątów”), nie są równoważne procesom ładowania i rozładowania warstwy podwójnej w kondensatorze historycznie zdefiniowanym przez prof. Conway'a i opisanym w książce „Handbook on Electrochemical Capacitors”. W przypadku układów zachowujących się analogicznie do baterii konieczne jest używanie innych jednostek, np. C/g czy mAh/g raczej niż F/g. Część tych problemów została poruszona w pracy T. Brousse et al., *To Be or Not To Be Pseudocapacitive?* w *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (5) A5185-A5189, 2015.

Pomimo moich powyższych uwag, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Doktoranta, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo pozytywnie. W tym kontekście chciałbym zwrócić uwagę na wysoką jakością merytoryczną i nowatorski charakter pracy, a w szczególności na to, że rozprawa zawiera bardzo dobrze

(precyzyjnie, krytycznie oraz z uwzględnieniem licznych i ważnych pozycji literaturowych) opracowaną część literaturową i istotne elementy nowości naukowo-technicznej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji właściwości kompozytowych materiałów elektrodowych do zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych. Ponadto Pan Adam Moyseowicz odwołuje się skutecznie do współczesnych osiągnięć w dziedzinie chemii nanomateriałów węglowych o różnym rozwinięciu powierzchni aktywnej, prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym dla technologii superkondensatorów. Dlatego stwierdzam, że praca Pani mgr inż. Adama Moyseowicza w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w dziedzinie nauki technicznej, w dyscyplinie technologia chemiczna. Wnoszę o dopuszczenie doktoranta do publicznej dyskusji nad rozprawą.

Ponadto stwierdzam, że - w mojej opinii - praca Pana mgr inż. Adama Moyseowicza zasługuje na **wyróżnienie** i wnoszę do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej o rozważenie takiej możliwości. Wprawdzie działalność naukowa Pana Adama Moyseowicza stanowi kontynuację wcześniejszych badań realizowanych w zespole kierowanym przez prof. dr hab. inż. Grażynę Gryglewicz, które wniosły istotny wkład w skali międzynarodowej w rozwój materiałów węglowych i ich zastosowań, w tym elektrochemicznych, to w moim odczuciu Doktorant prezentuje się jako dojrzały młody pracownik nauki podejmujący ważne wyzwania w zakresie elektrochemii technicznej i badań materiałów. Ponadto należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana bardzo starannie, a część literaturowa pracy uwzględnia najważniejsze zagadnienia i najnowsze osiągnięcia w zakresie kondensatorów elektrochemicznych oraz nanomateriałów węglowych. Pan Adam Moyseowicz wykonał systematyczne i trudne badania zmierzające do optymalizacji parametrów działania materiałów kompozytowych złożonych z polimeru lub kopolimeru przewodzącego, grafenu lub innego nanomateriału węglowego oraz tlenku metalu. Doktorant prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, a także opisuje bardzo istotne procedury i obserwacje o znaczeniu praktycznym do konstrukcji superkondensatorów.



Prof. dr hab. Paweł Kulesza