

UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA



Toruń, 19 luty 2019

Prof. dr hab. Stanisław Biniak,
Uniwersytet M. Kopernika w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy

R E C E N Z J A R O Z P R A W Y D O K T O R S K I E J
m g r i n ż . A d a m a M o y s e o w i c z a
„Kompozyty polimerów przewodzących i nanostrukturalnych materiałów
węglowych jako elektroda superkondensatora ”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana i napisana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem Prof. dr hab. Grażyny Gryglewicz. Celem pracy było otrzymanie i zbadanie grupy kompozytowych materiałów elektrodowych pod kątem ich zastosowania w elektrochemicznych superkondensatorach – wydajnych i trwałych układach magazynujących energię. Mimo, że kondensatory elektrochemiczne zostały opracowane i są produkowane prawie od 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 tych elektrochemicznych systemach przechowywania energii elektrycznej. W recenzowanej pracy doktorskiej, pomysł zwiększenia pojemności kondensatorów elektrochemicznych pracujących w kwasowych środowiskach wodnych został rozwinięty poprzez zastosowanie elektrod w formie mieszanin kompozytowych zawierających polimery przewodzące (CP) i nanostrukturalne materiały węglowe oraz, w elektrolitach obojętnych, dodatkowo tlenek żelaza i cyny. Istotną nowością zasługującą na szczególną uwagę jest opracowanie oryginalnego sposobu syntezy polegającej

na chemicznej polimeryzacji merów zdyspergowanych z tlenkiem grafenu (GO) a następnie hydrotermalnej redukcji mieszaniny co pozwoliło autorowi otrzymać kompozytowy materiał elektrodowy o unikatowej, trójwymiarowej morfologii i rozwiniętej strukturze porowatej. Zaobserwowany dla niego efekt silnej synergii właściwości pseudo-pojemnościowych polimeru i stabilności elektrochemicznej materiału grafenowego jest najważniejszym niekwestionowanym osiągnięciem badawczym doktoranta i wskazuje na duży potencjał aplikacyjny otrzymanych materiałów elektrodowych w wysokowydajnych kondensatorach elektrochemicznych.

Rozprawa doktorska napisana jest w układzie tradycyjnym i obejmuje ponad 180 stron na które składa się głównie tekst rozprawy, lista stosowanych akronimów, 4 strony spisu dorobku naukowego doktoranta i abstrakty (polski i angielski). Cytowana literatura (286 pozycji) zamieszczona jest w stopkach stron bezpośrednio pod tekstem, w sposób raczej rzadko stosowany w przypadku polskich prac naukowych w obszarze nauk ścisłych. Tekst rozprawy w sposób typowy podzielony został na dwie główne części: literaturową (rozdz. 2) poprzedzaną wstępem i doświadczalną (rozdz. 4 - 6) poprzedzoną sformułowaniem celu i zakresu pracy (rozdz. 3) a zakończoną wnioskami (rozdz. 7).

We wstępie autor uzasadnia podjętą tematykę badawczą, słusznie wskazując, że wpisuje się ona w niezwykle aktualne poszukiwania tanich i przyjaznych dla środowiska urządzeń „magazynujących” energię. Ładowanie kondensatora elektrochemicznego poprzez gromadzenie ładunku w postaci podwójnej warstwy elektrycznej na granicy fazowej pomiędzy elektrolitem (najlepiej wodnym) a elektrodą (głównie węglową) z rozwiniętą strukturą porowatą jest procesem niezwykle szybkim, praktycznie całkowicie odwracalnym i nieniszczącym materiału elektrody. Drugą grupą materiałów zdolnych do kumulowania energii stanowią układy redoksove z szybkim i odwracalnym transferem elektronów pomiędzy formą utlenioną i zredukowaną. Zalicza się tu tlenki metali (głównie grup przejściowych) oraz niektóre polimery przewodzące, a ze względu na mechanizm gromadzenia ładunku układy te określa się mianem pseudo-pojemnościowych. Połączenie zalet obu tych rodzajów komponentów pozwala uzyskać nowe, kompozytowe materiały elektrodowe dla wysokowydajnych systemów magazynowania energii.

Zagadnienia dotyczące budowy różnego rodzaju kondensatorów elektrochemicznych oraz roli zróżnicowanych materiałów elektrodowych zostały szeroko rozwinięte w kolejnych podrozdziałach części literaturowej recenzowanej pracy. Cytacje literaturowe w znacznej większości dotyczą prac wydrukowanych po roku 2010, co wyjątkowo dobitnie świadczy o

aktualności podjętej tematyki oraz doskonałemu rozpoznaniu przez Doktoranta światowej literatury dotyczącej przedmiotu badań. Autor, z ogromu doniesień literaturowych z tej dziedziny badawczej wybrał prace najistotniejszych z punktu widzenia podjętej tematyki.

Dogłębna analiza doniesień literaturowych i cytowanych prac badawczych, bogata szata ilustracyjna (23 rysunków i schematów) tej części rozprawy stanowią wartość samą w sobie i może stanowić postawę dla wartościowej publikacji przeglądowej. Staranna edycja tej części pracy pozwala dostrzec zaledwie kilka mankamentów i nieliczne błędy w jej tekście (np. str. 47 w. 16). Najważniejsza moja uwaga dotyczy sposobów wskazania źródła dla ilustracji zamieszczonych w tej części dysertacji. W ten sam sposób (numer cytowanej pracy jako indeks górny na końcu podpisu pod rysunkiem) autor przytacza źródło zarówno dla rysunków skopiowanego bez zmian jak i rysunków poddanych obróbce edytorskiej (np. poprzez wprowadzenie polskich opisów). Powinno być rozróżnienie tych procedur, np. przez zastosowanie notacji „wg.^{xx}”. Przy dwóch rysunkach nie wskazano źródła – rozumiem, że są to ilustracje autorskie (np. rys. 2.18).

Dokonana analiza doniesień literaturowych opisujących prace badawcze dotyczących kondensatorów elektrochemicznych pozwoliły autorowi rozpocząć część doświadczalną rozprawy od sformułowania celów działań badawczych oraz przedstawienia sposobów ich realizacji. O ile sformułowanie celów jest nieco lakoniczne, to na uwagę zasługuje tu precyzyjne przedstawienie zakresu badań za pomocą dwóch schematów ilustrujących projektowane metody syntezy materiałów elektrodowych i stosowane techniki badawcze. Wyrażam nadzieję, że w autoreferacie cele pracy będą przedstawione równie precyzyjnie.

Część eksperymentalną rozpoczynają rozdziały poświęcone opisom procedur zastosowanych do syntezy materiałów węglowych (nanowłókien i różnych form zredukowanego tlenku grafenu), polimerów przewodzących (polianilina, polipyrrol i ich kopolimer) oraz materiałów kompozytowych (dwu- i trójskładnikowych) a także prezentacji technik badawczych użytych do określenia właściwości fizykochemicznych otrzymywanych materiałów oraz pomiarów elektrochemicznych elektrod kompozytowych. Autor z powodzeniem zastosował metody badawcze pozwalające oznaczyć skład elementarny materiałów, skład chemiczny warstw powierzchniowych oraz strukturę porowatą i morfologię materiałów pośrednich i kompozytów finalnych. Zastosowanie wielokanałowego systemu potencjo/galwano-statycznego oraz dwu- i trzy-elektrodowych celek pomiarowych pozwoliło na pełną charakteryzację materiałów elektrodowych przy użyciu technik potencjodynamicznych (woltamperometria cykliczna), galwanostatycznych oraz

impedancyjnych (EIS). Na uwagę zasługuje tu również zmodyfikowany przez doktoranta sposób preparowania elektrod pracujących (pastylek) z materiałów kompozytowych zawierających polimer przewodzący. W zaproponowanej procedurze zrezygnował z powszechnie stosowanego dodatku 5% lepiszcza (w formie obojętnego polimeru – PVDF) uzyskując zwiększenie pojemności gravimetrycznej elektrod bez utraty ich właściwości mechanicznych.

Wyniki działań eksperymentalnych doktoranta oraz ich dyskusja zawarta jest w rozdziale 5 obejmującym 80 stron pracy. Przedstawiono tu 28 tabel oraz 52 rysunki prezentujące wyniki pomiarów i badań (często o charakterze zbiorczym lub ilustratywnym). W pierwszym podrozdziale dokonano charakterystyki fizykochemicznej zsyntetyzowanych materiałów węglowych – nanowłókien (CNF) i trzech różnych form zredukowanego tlenku grafenu (GO). Dwa z badanych preparatów otrzymane były samodzielnie przez autora (CNF i RGO-HT), dwa pozostałe tlenki grafenu zredukowane termicznie w 700°C i 1000°C (TRGO700 i TRGO1000) zostały uzyskane z instytucji zewnętrznej (INCAR ?). Badania sorpcyjne, charakterystyka struktury krystalicznej oraz analiza składu chemicznego i chemicznej budowy powierzchni materiałów węglowych pozwoliły wyznaczyć parametry strukturalne (powierzchnia właściwa, wielkość i dystrybucja por, morfologia, ilość i rodzaj grup funkcyjnych) mające wpływ na elektrochemiczne właściwości elektrod kompozytowych na bazie tych materiałów.

Kolejny podrozdział poświęcono opisowi syntezy polimerów przewodzących i wyników badań ich właściwości strukturalnych, chemicznych i elektrochemicznych. Metodą polimeryzacji utleniającej w roztworze wodnym doktorant otrzymał i zbadał dwa polimery: polianilinę (PAn) i polipyrrol (PPy) oraz ich kopolimer o stosunku wagowym 2:1 (PAP). Przeprowadzone badania wykazały istotne różnice w morfologii i chemicznej strukturze powierzchni pomiędzy polimerami a ich kopolimerem – granulki kopolimeru pokryte były nanokosmkami a atomy azotu obecne był w nim głównie w formie struktur trzeciorzędowych. Otrzymany kopolimer wykazywał istotnie podwyższone właściwości pseudopojemnościowe w stosunku do tworzących go polimerów i został wytypowany do syntezy kompozytów z materiałami węglowymi.

Właśnie sposobom syntezy elektrodowych materiałów kompozytowych i badaniom wpływu ilości zawartego w nich materiału węglowego poświęcony najbardziej znaczącą pod względem nowości naukowej część rozprawy. W pierwszej kolejności badania przeprowadzona dla dwóch grup dwuskładnikowych elektrod kompozytowych (kopolimer

PAP + materiał węglowy) różniących się zawartością nanomateriału węglowego (10, 20 i 50% mas.) otrzymanych metodą polimeryzacji utleniającej w roztworze wodnym. Pomiar właściwości elektrochemicznych niskoporowatych elektrod kompozytowych z dodatkiem nanowłókien węglowych wykazały, że ich wprowadzenie do struktury kopolimeru nie poprawia charakterystyki pojemnościowej mimo poprawy stabilności pracy elektrod podczas cyklizacji potencjałowej. Dodatek nanowłókien w niewielkim stopniu zwiększył powierzchnię właściwą nie kompensując zmniejszenia efektu pseudopojemnościowego od kopolimeru. Dodatek tlenku grafenu zredukowanego termicznie w 700°C (TRGO700) o znacznie większej powierzchni właściwej pozwoliło uzyskać kompozyt o lepszych właściwościach pojemnościowych dzięki synergii właściwości elektrochemicznych materiału węglowego i kopolimeru, zmniejszeniu oporu wewnętrznego elektrody i poprawy transportu jonów elektrolitu. Najlepszą charakterystykę pojemnościową z tej grupy materiałów elektrodowych wykazywał kompozyt kopolimeru z 20% zawartością tlenku grafenu zredukowanego w 700°C mimo drastycznego spadku powierzchni właściwej spowodowanej blokowaniem struktury porowatej zsyntetyzowanym polimerem.

Synteza kompozytu z 20% zawartością silnie hydrofobowego tlenku grafenu zredukowanego w 1000°C (TRGO1000) musiała być zmodyfikowana ze względu na jego słabą dyspersję w wodzie. Doktorant zastosował układy dwufazowe z rozpuszczalnikami organicznymi (heksan lub toluen lub dichlorometan) w których dyspergowano materiał węglowy i monomery oraz wodę zawierając czynnik protonujący i inicjator polimeryzacji. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się znacznie lepiej rozwiniętą strukturą porowatą a najwyższą wartość pojemności elektrochemicznej w szerokim zakresie obciążenia prądowego osiągnął kompozytowy materiał elektrodowy zsyntetyzowany w dichlorometanie. Wadą materiału okazał się brak poprawy stabilności pracy cyklicznej w porównaniu do elektrod z czystego kopolimeru.

W celu dalszego rozwinięcia powierzchni elektrodowych materiałów kompozytowych doktorant zaproponował oryginalną metodę syntezy polegającą na przeprowadzeniu procesu polimeryzacji (polianiliny, polipyrolu i ich mieszaniny 2:1) na zdyspergowanym tlenku grafenu a następnie hydrotermalnej redukcji mieszaniny. Uzyskał w ten sposób kompozyty o unikatowej trójwymiarowej morfologii i rozwiniętej strukturze porowatej charakteryzujące silną synergią właściwości pseudopojemnościowych polimerów przewodzących oraz dużą powierzchnią właściwą i wysoką stabilnością elektrochemiczną materiału grafenowego. Otrzymane elektrody dzięki wysokim wartościom pojemności elektrochemicznej oraz stabilnej

pracy cyklicznej posiadają duży potencjał aplikacyjny do konstrukcji wydajnego kondensatora.

Ostatnią grupą badanych kompozytów były materiały dwuskładnikowe otrzymane metodą redukcji hydrotermalnej z tlenku grafenu i tlenków nieorganicznych (żelaza i cyny) oraz trójskładnikowe gdzie w drugim etapie syntezy nanoszono polimer metodą polimeryzacji chemicznej monomeru (pirol) lub hydrotermalnie traktowano mieszaninę kompozytu dwuskładnikowego i polimeru (polianilinę). Składnik nieorganiczny wzmacniał strukturę kompozytu zapobiegając agregacji warstw grafenowych a polimer osadzony na powierzchni agregatów generuje znaczący wzrost pojemności elektrochemicznej materiału elektrodowego.

Łącznie doktorant otrzymał i przebadął 24 materiały elektrodowe stosując z powodzeniem wymienione wcześniej metody i techniki badawcze wykazując możliwości projektowania i optymalizacji składu kompozytowych materiałów elektrodowych do zastosowań w konstruowaniu superkondensatorów pracujących w elektrolitach wodnych.

Z obowiązku recenzenta zwrócę uwagę na kilka drobnych niedociągnięć i niejasności jakie nasunęły mi się podczas lektury tekstu dysertacji:

1. Cele pracy można by sformułować precyzyjniej - można tego dokonać w autoreferacie. (Wzorem niech będą schematy planowanych działań badawczych).
2. Warto przybliżyć rolę artykułu nr. 201 (Electrochimica Acta, 2015) w inspiracji dla niektórych działań badawczych autora.
3. Proszę o wyjaśnienie przyczyn zamieszczenia widm FR-IR tylko dla jednego rodzaju materiałów elektrodowych.
4. Zamienne stosowanie nazwy „nadsiarczan amonu” i skrótu APS bez podania jego znaczenia.
5. Nieprawidłowe skróty myślowe w tekście, np., „izotermy polimerów” – str. 87.
6. Mylące stosowanie symboli grupowych (np. TRGO) przy opisie konkretnego materiału (TRGO700) na str. 111-114 i w legendach rys. 5.22 i 5.23.

Przedstawione uwagi w żaden sposób nie pomniejszają niezwykle wysokiej oceny recenzowanej pracy. Analiza zawartości pracy wykazała brak istotnych uwag dotyczących redakcji tekstu oraz nieliczne stwierdzenia dotyczące błędów czy potknięć językowych co wybitnie wykazuje staranność autora w redagowaniu treści rozprawy. Czytelna szata graficzna, precyzja opisów przebiegu i wyników eksperymentów badawczych, a przede wszystkim logiczne przedstawienie treści kolejnych rozdziałów wskazują na w pełni

ukształtowaną i dojrzałą osobowość badacza, na zdolność analitycznego myślenia i umiejętność łączenia pracy eksperymentatorskiej z wnikliwą analizą wyników i ich interpretacją. Jestem pod wrażeniem starannie opracowanej części eksperymentalnej pracy, wysokiej wartości naukowej wyników w niej zawartych i ich dogłębnej interpretacji.

Należy zaznaczyć, że wyniki badań są w znacznej większości opublikowane w formie recenzowanych publikacji w czasopismach o wysokiej randze naukowej, co wskazuje na weryfikację dokonań badawczych Doktoranta. W dołączonym do rozprawy spisie dorobku naukowego można znaleźć siedem publikacji współautorskich w czasopismach z listy filadelfijskiej (w czterech z nich Doktorant jest pierwszym autorem) oraz udział w zagranicznych konferencjach naukowych. Kolejnym atutem doktoranta jest kierowanie projektem badawczym Preludium i udział w realizacji trzech grantów badawczych.

Podsumowanie

W oparciu o analizę treści rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że jej autor, mgr inż. Adam Moyesowicz, prezentuje się jako w pełni dojrzała osobowość naukowa, przygotowana do samodzielnej pracy badawczej. W swojej pracy wykazał się umiejętnością formułowania zadań badawczych, znajdowania odpowiednich narzędzi badawczych oraz interpretowania uzyskiwanych wyników. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że zwyczajowe i prawne (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki - Dz. U. nr 65 poz. 595 ze zmianami) wymagania stawiane kandydatom do stopnia doktora są w pełni spełnione. Recenzowana rozprawa stanowi niepodważalną podstawę do ubiegania się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk technicznych, dyscyplinie Technologia chemiczna. Zwracam się więc do Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Adama Moyseowicza do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.


Prof. dr hab. Stanisław Biniak,