

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani **mgr inż. Ewy Miniach**

na temat

***Synteza i zastosowanie kompozytów tlenków i siarczków metali z nanomateriałami węglowymi jako elektroda superkondensatora***

Recenzowana rozprawa dotyczy opracowania zaawansowanego materiału elektrody dla kondensatora elektrochemicznego, który charakteryzowałby się zarówno wysoką gęstością mocy jak i magazynowanej energii. W klasycznym kondensatorze elektrochemicznym, EDLC, dominującym mechanizmem pracy jest elektrostatyczne ładowanie/wyładowanie podwójnej warstwy elektrycznej na granicy faz elektroda/elektrolit, co umożliwia bardzo szybką i w pełni odwracalną akumulację ładunku, ale przy ograniczonej pojemności elektrycznej. Taki kondensator może być traktowany raczej jako źródło mocy, czyli energii dostarczanej w bardzo krótkim czasie. Pani mgr inż. Ewa Miniach koncentruje się w swoich badaniach na opracowaniu tzw. pseudopojemnościowego materiału elektrodowego, w którym głównym źródłem energii jest reakcja chemiczna przebiegająca ze zmianą stopnia utlenienia reagentów (reakcja redoks), co pozwala wielokrotnie zwiększyć pojemność elektrody. Interesującą grupą materiałów pseudopojemnościowych są tlenki metali przejściowych i siarczki metali, spośród których Doktorantka wybrała do swoich badań tlenek manganu i siarczek bizmutu. Efektywne wykorzystanie właściwości tego typu związków wymaga osadzenia na dobrze przewodzącym podłożu i nadania formy ułatwiającej dostęp elektrolitu. Proponowanym w pracy rozwiązaniem jest kompozytowa elektroda, w której podłożem dla fazy aktywnej są zredukowane tlenki grafenu rGO i nanowłókna węglowe CNF.

Uważam, że tematyka pracy jest aktualna, atrakcyjna naukowo i ważna dla rozwoju nowoczesnych systemów magazynowania energii elektrycznej. Zwiększenie pojemności elektrycznej materiału elektrody, a zatem i gęstości energii, jest konieczne aby kondensator był w stanie sprostać rosnącym wymaganiom przemysłu motoryzacyjnego i elektronicznego, a w coraz większym stopniu także oczekiwaniom producentów energii odnawialnej.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Ewy Miniach została wykonana pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Problematyka syntezy nanomateriałów węglowych oraz kompozytów z tlenkami metali o właściwościach pseudopojemnościowych

dla elektrochemicznych źródeł prądu jest od kilku lat rozwijana z dużym powodzeniem w zespole Pani Profesor. Recenzowana praca jest więc ulokowana w centrum zainteresowań badawczych Zespołu.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska obejmuje 153 strony maszynopisu, w tym 29 tabel i 75 rysunków. Cytowanych jest 215 pozycji literaturowych. Rozprawa ma układ tradycyjny i zawiera, w logicznej kolejności, wszystkie elementy wymagane dla tego typu prac. Po spisie treści kolejne rozdziały to: Wprowadzenie, Część literaturowa, Cel i zakres pracy, Część Eksperymentalna, Wyniki badań i dyskusja, Podsumowanie, Wnioski i Wykaz literatury cytowanej. Manuskrypt uzupełniają wykaz dorobku naukowego Doktorantki oraz streszczenia w języku polskim i angielskim.

Część literaturową podzieliła Autorka na pięć podrozdziałów poświęconych kolejno:

- kondensatorom EDL i pseudopojemnościowym (2.2),
- zastosowaniu tlenków metali przejściowych i siarczków metali (2.2) oraz zredukowanych tlenków grafenu i nanowłókien węglowych w elektrochemii (2.3),
- solwotermalnej syntezie kompozytów tlenków i siarczków metali z nanomateriałami węglowymi (2.4)
- zastosowaniu kompozytów jako materiału aktywnego elektrody superkondensatora (2.5).

Część przeglądowa rozprawy została opracowana w oparciu o analizę 153 pozycji literaturowych. Przeważają prace publikowane w ostatnim dziesięcioleciu, które ukazały się, z kilkoma wyjątkami, w recenzowanych czasopismach o ustalonej renomie. Przegląd literatury jest obszerny (42 strony) i w sposób wyczerpujący omawia różne aspekty zagadnienia. Został opracowany starannie, prezentuje aktualny stan wiedzy i świadczy o dobrym rozeznaniu Doktorantki w obszarze rozprawy. Stanowi odpowiednie wprowadzenie dla zaplanowania i wykonania części doświadczalnej pracy.

Mam jednak kilka uwag do tej części pracy. W tekście pojawiają się sformułowania o tlenku grafenu i zredukowanym tlenku grafenu występujących w postaci dyspersji lub roztworu w wodzie albo rozpuszczalniku organicznym, np. na s. 33 i 54. Mam wrażenie, że terminy *roztwór/dyspersja* stosowane są zamiennie, co chyba nie jest poprawne. Proszę o wyjaśnienie. Jak sądzę błędnie zostały przytoczone równania reakcji: cytowane wg [61] na s. 25 i wg [136] na s. 41. Szkoda, że nie ma numeracji zamieszczonych równań chemicznych.

Wykonane w pracy doktorskiej badania eksperymentalne obejmowały preparatykę materiałów, charakteryzację ich składu, struktury i tekstury oraz ocenę właściwości elektrochemicznych. W Rozdziale 4, „Część eksperymentalna”, zostały omówione metody syntezy nanomateriałów węglowych, siarczku bizmutu i kompozytów oraz metodyka ich badań fizykochemicznych i elektrochemicznych. Doktorantka zsyntezowała nanowłókna węglowe metodą termicznego rozkładu metanu na katalizatorze  $14\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (CCVD) oraz zredukowany tlenek grafenu rGO-H stosując redukcję hydrotermalną tlenku grafenu GO w

120°C przy pH zawiesiny 11. Ponadto wykorzystwała w badaniach tlenek grafenu GO i 4 próbki rGO, oznaczone symbolami rGO-T, rGO1, rGO2 i rGO-N, wytworzone w ramach innych realizowanych w Zespole prac metodą termicznej eksfoliacji/redukcji tlenku grafenu.

Opracowanie syntezy solwotermalnej kompozytów tlenku manganu i siarczku bizmutu z nanomateriałem węglowym jako potencjalnych elektrod pseudopojemnościowego kondensatora było chyba najważniejszym zadaniem Doktorantki. Kompozyty tlenku manganu z rGO zostały wytworzone w procesie hydrotermalnym prowadzonym w stalowym autoklawie w 120°C przez 5h przy zastosowaniu  $\text{KMnO}_4$  jako prekursora tlenku. Zmiennymi w procesach były rodzaj materiału grafenowego (GO, rGO), stosunek masowy reagentów, rodzaj rozpuszczalnika (woda, woda:etanol 1:1, woda:glikol etylenowy 1:1) i pH środowiska. Do syntezy kompozytów siarczku bizmutu z nanowłóknami CNF i zredukowanymi tlenkami grafenu rGO-T i rGO-H wykorzystwała Doktorantka  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i tioacetamid. Procesy przeprowadziła metodą solwotermalną w 150 lub 180°C w środowisku wody lub mieszaniny woda:2-(2-butoksyetoksy)etanol w stosunku 1:1. W podobnych warunkach przeprowadziła testy syntezy samego  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  stosując dodatkowo układ woda:glikol etylenowy. Ogółem przygotowała do badań 17 prób kompozytów. Uważam, że eksperymenty zostały logicznie zaplanowane w celu poznania wpływu stosowanego nanomateriału oraz środowiska reakcji tj. rodzaju i pH rozpuszczalnika na właściwości fizyko- i elektrochemiczne kompozytu.

W badaniach składu chemicznego, struktury, tekstury porowatej i morfologii nanomateriałów węglowych i kompozytów z  $\text{MnO}_2$  i  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  stosowała Doktorantka analizę elementarną (CHNSO), spektroskopię rentgenowską fotoelektronów XPS (C, O, Mn, Bi, S), dyfrakcję promieni rentgenowskich XRD, adsorpcję  $\text{N}_2$  w 77 K oraz skaningową (FESEM) i transmisyjną (HRTEM) mikroskopię elektronową. Szczegółowe badania elektrochemiczne opracowanych kompozytów wykonała w trójelektrodowym układzie pomiarowym metodami woltamperometrii cyklicznej CV, galwanostaticznego ładowania/wyładowania GCD i spektroskopii impedancyjnej EIS w szerokim zakresie, odpowiednio, szybkości skanowania (1-100 mV/s), gęstości prądu ładowania/rozładowania (0,2-20 A/g) i częstotliwości (100 kHz-10 mHz). W badaniach kompozytów z  $\text{MnO}_2$  zastosowała siarczanowo-rtęciową elektrodę odniesienia i 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jako elektrolit, w badaniach siarczku bizmutu i kompozytów z  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , odpowiednio elektrodę tlenkowo/rtęciową i 6 M KOH. Wykonane analizy pozwoliły ocenić m.in. propagację ładunku, mechanizm magazynowania energii, zmianę pojemności ze wzrostem obciążenia prądowego czy też opory całkowite, dyfuzyjny i kinetyczny procesów elektrodowych. Dla wybranych kompozytów wykonała badania woltamperometryczne i galwanostaticzne w rzeczywistym dwuelektrodowym kondensatorze w asymetrycznej konfiguracji. Badany materiał stanowił elektrodę dodatnią a wybrany węgiel aktywny - ujemną. Na tej podstawie wyznaczyła m.in. zależność między gęstością energii a gęstością mocy testowanego układu w postaci wykresu Ragone.

Dobór zastosowanych metod badawczych uważam za właściwy i w pełni wystarczający, a metodyka analiz i pomiarów jest zgodna z obowiązującymi w tym zakresie standardami i

nie wzbudza wątpliwości co do wartości i wiarygodności wyników. Doktorantka umiejętnie wykorzystuje w swoich badaniach wiedzę i doświadczenie zespołu, a także kilka syntezowanych przez poprzedników nanomateriałów. Część eksperymentalna pracy zajmuje tylko 9 stron maszynopisu, została napisana bardzo zwięźle, miejscami lakonicznie, pojawiają się pewne niejasności i nieściśłości. Chciałbym np. bliżej poznać sposób postępowania podczas solwotermalnej syntezy  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i kompozytów. Dobrze byłoby jednoznacznie określić zakres badań elektrochemicznych wykonanych w układzie trój- i dwuelektrodowym. Sądzę, że wykaz użytych materiałów na s. 51 nie jest kompletny. Dlaczego są tam rGO1 i rGO2 a nie ma GO i rGO-T, które też zostały dostarczone do badań. Do czego wykorzystano grafit z paku węglowego BT3a?

Rozdział 5 rozprawy: „Wyniki badań i dyskusja”, rozpoczyna Doktorantka od scharakteryzowania wykorzystanych w pracy nanomateriałów węglowych (5.1). Podkreśla między innymi bardzo zróżnicowaną zawartość ugrupowań tlenowych i wybitnie mezoporowaty charakter nanomateriałów z dużym udziałem porów o szerokości 3,5-3,8 nm oraz zróżnicowany stopień eksfoliacji zastosowanych rGO.

Bardzo obszerne badania nad wytworzeniem kompozytu z tlenkiem manganu i jego zastosowaniem jako materiału aktywnego elektrody kondensatora (podrozdział 5.2) obejmują poszukiwanie rGO o optymalnych właściwościach fizykochemicznych oraz optymalizację warunków syntezy kompozytów  $\text{MnO}_2$ -rGO (stosunek  $\text{MnO}_2$ :rGO, rodzaj i pH środowiska reakcji). Doktorantka wykazuje, że zastosowanie do syntezy tlenku grafenu, który zawiera 35% at. O, powoduje, że mangan występuje w kompozycie w postaci  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tworzącego na gąbczastym podłożu nanodrutę i sferyczne agregaty cząstek. Natomiast przy zastosowaniu rGO-T (0.8% at. O) kompozyt zawiera  $\text{MnO}_2$ , wykazuje znacznie bardziej rozwiniętą teksturę mezoporowatą, a cząstki tlenku występują w postaci cienkich nanoigieł o długości do 200 nm. Porównanie właściwości elektrochemicznych hydrotermalnie i termicznie zredukowanych rGO i odpowiednich kompozytów,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -rGO-H i  $\text{MnO}_2$ -rGO-T, jednoznacznie wykazuje zalety kompozytu z rGO-T.  $\text{MnO}_2$ -rGO-T charakteryzuje się bardzo dobrą propagacją ładunku, największą pojemnością elektryczną i retencją pojemności przy wzrastającej do 20 A/g gęstości prądu oraz dobrą stabilnością cykliczną. Można więc stwierdzić, że równoczesna hydrotermalna redukcja GO i  $\text{KMnO}_4$  ma niekorzystny wpływ na teksturę i właściwości elektrochemiczne kompozytu.

Pomiary w dwuelektrodowym asymetrycznym kondensatorze pracującym w 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  przy napięciu 2-2,1 V pozwoliły zweryfikować przydatność kompozytu jako materiału aktywnego elektrody dodatniej. Doktorantka wykazała, że kompozyty z wszystkimi termicznie zredukowanymi tlenkami manganu ( $\text{MnO}_2$ -rGO1,  $\text{MnO}_2$ -rGO-N i  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -rGO-T) dobrze sprawdzają się w łagodnych warunkach testu. Osiągają pojemność elektryczną ok. 150 F/g przy gęstości prądu 0,2 A/g i gęstość energii przekraczającą 20 Wh/kg przy gęstości mocy 0,1 kW/kg. Kondensator  $\text{MnO}_2$ -rGO-T/MPK wyróżnia się jednak zdecydowanie pod

względem retencji pojemności przy zwiększaniu obciążenia prądowego, gęstości energii pozyskiwanej przy dużej mocy (14 Wh/kg przy 5,5 kW/g) oraz stabilności cyklicznej.

Ciekawe wyniki uzyskała Doktorantka w badaniach wpływu środowiska reakcji syntezy (rozpuszczalnik, pH) na strukturę i morfologię tlenku manganu w kompozycie z rGO-T, a w konsekwencji właściwości elektrochemiczne. Jak wykazuje, w środowisku glikolu etylenowego  $\text{KMnO}_4$  jest redukowany do  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  tworząc zwarte przylegające do podłoża formy, a kompozyty wykazują słabiej rozwiniętą strukturę mezoporów, węższe okno potencjałowe stabilnej pracy i słabą retencję pojemności w miarę zwiększania obciążenia prądowego. Bardzo korzystne właściwości wykazuje natomiast kompozyt  $\text{MnO}_2$ -rGO\_E+N syntezowany w mieszaninie wody i etanolu przy pH=11, w którym  $\text{MnO}_2$  występuje na płatkach rGO-T w postaci gęstej sieci nanowłókien o długości przekraczającej 1  $\mu\text{m}$ . Taka morfologia skutkuje dobrą propagacją ładunku, wysoką pojemnością przy prądzie 0,2 A/g (150 F/g) i zadowalającą retencją pojemności przy wysokich prądach ładowania. Przy zastosowaniu  $\text{MnO}_2$ -rGO\_E+N jako materiału aktywnego elektrody dodatkowo, dwuelektrodowy kondensator wykazuje regularny kształt krzywych CV, a więc dobrą propagację ładunku i odwracalną pracę przy szybkości skanowania do 50 mV/s. Pojemność kondensatora sięga 200 F/g przy gęstości prądu 0,2 A/g, a gęstość energii pobieranej przy gęstości mocy 0,1 kW, wynosi 27 Wh/g. Są to bardzo obiecujące wartości, wyraźnie wyższe niż zmierzone dla kondensatora  $\text{MnO}_2$ -rGO-T/MPK (odpowiednio 157 F/g i 21 Wh/g). Po stronie minusów wymienić trzeba jednak nieco mniejszą retencję pojemności ze wzrostem gęstości prądu i gęstości energii ze wzrostem gęstości mocy oraz wyraźnie mniejszą stabilność podczas cyklicznej pracy. Uważam, że oba te kompozyty są materiałem elektrodowym o potencjalnym znaczeniu aplikacyjnym.

Podrozdziały 5.3 i 5.4 dotyczą kolejno syntezy i właściwości fizyko- i elektrochemicznych siarczku bizmutu i kompozytów  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  z CNF i rGO. Doktorantka wykazuje (XRD i XPS), że w zastosowanych warunkach otrzymała krystaliczny i czysty związek bez produktów ubocznych a rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika ma wyraźny wpływ na morfologię i mikrostrukturę  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (FESEM i HRTEM). Kształt krzywych CV i GCD zarejestrowanych w 3-elektrodowym układzie pomiarowym wskazuje na wybitnie pseudopojemnościowy charakter gromadzenia ładunku w wyniku reakcji  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  z jonami  $\text{OH}^-$  i sorpcji wodoru, a wartości pojemności elektrycznej zmierzone przy małych szybkościach skanowania i gęstościach prądu są wysokie (ok. 600 F/g przy skanowaniu 2 V/s). Zastosowanie jako materiału elektrody kompozytu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  z CNF lub rGO zamiast siarczku ma generalnie korzystny wpływ na charakterystyki elektrochemiczne. W kompozytach dominuje pseudopojemnościowy mechanizm gromadzenia ładunku, a istotny wpływ na gromadzenie ładunku ma zarówno rodzaj nanomateriału węglowego jak i środowisko reakcji. Doktorantka wykazuje, że w przypadku kompozytów z  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  korzystne jest stosowanie hydrotermalnie zredukowanego, zawierającego dużo ugrupowań tlenowych, grafenu (rGO-H) oraz synteza w środowisku woda:2-(2-butoksyetoksy)etanol. Kompozyt  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /rGO-H\_BG wyróżnia się

największą pojemnością elektryczną w całym zakresie gęstości prądu (493 F/g przy 0,5 A/g) oraz najlepszą stabilnością pojemności podczas cyklicznej pracy (67% po 3000 cyklach), co wiąże Doktorantka ze sprzyjającą propagacji ładunku morfologią nanopłytek zbudowanych z nanodrutów. Z kolei najlepszą retencją pojemności, 72% przy 10 A/g, wykazuje  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{rGO-H}_W$ . W obu tych kompozytach cząstki  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  są dobrze zdyspergowane i silnie związane z podłożem, w przeciwieństwie do kompozytów z CNF i rGO-T, a wykresy Nyquista świadczą o efektywnym transporcie jonów podczas ładowania i wyładowania kondensatora.

Podsumowując, rozprawę doktorską Pani mgr inż. Ewy Miniach oceniam zdecydowanie pozytywnie. Doktorantka wykonała poprawnie bardzo obszerne badania wymagające dobrego opanowania metod syntezy kompozytów z nanomateriałami węglowymi, umiejętności korzystania z zaawansowanych metod analizy instrumentalnej i technik badań elektrochemicznych. Wysoko oceniam stronę analityczną pracy, dobór metod badań fizykochemicznych i elektrochemicznych, sposób wykonania pomiarów i analiz. Wyniki są prawidłowo zinterpretowane zgodnie z aktualnym stanem wiedzy oraz często konfrontowane z prezentowanymi w literaturze, co potwierdza bardzo dobrą znajomość zagadnienia. Wnioski są w pełni uzasadnione wynikami badań. Uważam, że praca wnosi do wiedzy w dynamicznie rozwijającym się obszarze nauki istotne nowe elementy.

Co do strony merytorycznej pracy w zasadzie nie mam zastrzeżeń, natomiast kilka uwag nasuwa klarowność prezentacji i strona edytorska.

Na początek jednak dwie uwagi ogólne. (i) Wyniki badań kompozytów z  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  wskazują na korzystny wpływ ugrupowań tlenowych występujących w rGO na właściwości kompozytu. Czy zastosowanie do syntezy tlenku grafenu zamiast rGO-H mogłoby przynieść dalszą poprawę? (ii) Pewnym dopełnieniem badań nad  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  jako materiałem elektrodowym byłyby testy w dwuelektrodowym kondensatorze. Szkoda, że nie podjęto takiej próby.

Spore zamieszanie wprowadza niejednoznaczne i niespójne oznaczenie próbek kompozytów. Dla czytelnika stanowi to poważne utrudnienie. Na s. 113 czytamy „W kolejnym etapie badań optymalizowano syntezę solwotermalną kompozytów  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  z nanowłóknami węglowymi CNF lub zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO-H, rGO-T)...”, natomiast na s. 62 „Spośród badanych NMW największą zawartością tlenu charakteryzuje się tlenek grafenu (35% at.), który pełnił rolę prekursora rGO w syntezie kompozytów  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -rGO-H i  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -rGO-H.” W Tabeli 19 pojawiają się rGO-H-120 i rGO-H-150 jako materiały „...otrzymane na drodze obróbki hydrotermalnej tlenku grafenu w warunkach analogicznych do syntezy odpowiednich kompozytów...”, natomiast na rys. 28, 29 i 30 prezentowane są wyniki badań elektrochemicznych m.in. rGO-H, którego pochodzenie nie zostało sprecyzowane. W rozdziale 5.2.4 wśród kompozytów tlenku manganu z rGO-T otrzymanych w różnych rozpuszczalnikach pojawia się  $\text{MnO}_2$ -rGO-W. Domyślam się (czy słusznie?), że jest to kompozyt oznaczony w Tabeli 17 jako  $\text{MnO}_2$ -rGO, czyli odpowiednik  $\text{MnO}_2$ -rGO-T tylko bez regulacji pH środowiska reakcji. Odpowiedniej informacji nie znalazłem. Jakie było

„naturalne” pH rozpuszczalnika? Skoro do syntezy użyto tlenek grafenu GO, logiczne wydaje się oznaczenie kompozytu  $Mn_3O_4$ -GO.  $Mn_3O_4$ -rGO-H sugeruje, że kompozyt został otrzymany z hydrotermalnie zredukowanego GO, podobnie jak  $Bi_2S_3$ -rGO-H.

Brakuje mi tabelarycznego zestawienia najważniejszych parametrów (np. pojemność elektryczna, retencja pojemności, ESR, gęstość energii ...) charakteryzujących kompozyty danej serii jako materiał elektrodowy. Tylko niektóre wartości pojawiają się w tekście, a odczytywanie z wykresu nie jest łatwe, o ile w ogóle możliwe. W pracy doktorskiej jest jak najbardziej miejsce na takie zestawienia.

W wykazie literatury zdarzają się powtórne cytowania tych samych materiałów źródłowych. Tego samego artykułu dotyczą np. pozycje literaturowe [129], [151] i [188], a następnie [130] i [152] oraz [144] i [170].

Fragment na s. 103/104 „Kondensator  $MnO_2$ /rGO-T\_E+N//MPK posiada doskonałą stabilność elektrochemiczną podczas długotrwałej pracy cyklicznej o czym świadczy brak spadku pojemności odnotowany po 5000 tysiącach cykli pracy. Dla porównania dla układu  $MnO_2$ /rGO-T(3:1)//MPK po pomiarach cykliczności odnotowano niższą retencję pojemności rzędu 76%.” wprowadza w błąd. Rys. 57 pokazuje akurat odwrotną tendencję. Podobnie jest z opisem morfologii kompozytów pokazanych na rys. 53 g,h oraz 53 i,j.

Wymienione usterki nie podważają wartości merytorycznej recenzowanej rozprawy, wpływają jednak w pewnym stopniu na ogólną ocenę dzieła, którym jest rozprawa doktorska.

Na koniec chciałbym podkreślić znaczący dorobek naukowy Pani mgr inż. Ewy Miniach. W latach 2016-2018 była współautorką 5 artykułów w czasopiśmie z bazy JCR o sumarycznym IF 16,4 i 8 komunikatów konferencyjnych. Brała też udział w realizacji dwóch międzynarodowych projektów badawczych finansowanych przez Komisję Europejską, była wykonawczynią przyznanego przez MNiSzW grantu na badania własne doktorantów, a także odbyła półroczny staż w instytucie naukowym ZAE Bayern w ramach programu Erasmus+. Z pewnością zdobyte w ten sposób doświadczenie będzie cenne dla przyszłej pracy zawodowej.

### **Wniosek końcowy**

Rozprawa Pani mgr inż. Ewy Miniach „*Synteza i zastosowanie kompozytów tlenków i siarczków metali z nanomateriałami węglowymi jako elektroda superkondensatora*” spełnia w pełni warunki określone dla prac doktorskich w art. 13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 roku i wnoszę o przyjęcie pracy i dopuszczenie do publicznej obrony.

