

# UNIwersYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA



Toruń, 29 września 2020

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 . E w y M i n i a c h**

**pt. „Synteza i zastosowanie kompozytów tlenków i siarczków metali z nanomateriałami węglowymi jako elektroda superkondensatora”**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska została wykonana i napisana na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Grażyny Gryglewicz. Celem pracy było otrzymanie nowych kompozytów składających się z nanomateriałów węglowych i związków metali, które mogą być zastosowane jako materiał elektrodowy w asymetrycznym pseudo-pojemnościowym kondensatorze o wysokiej gęstości energii.

Rozprawa doktorska napisana jest w układzie tradycyjnym i obejmuje 125 stron tekstu rozprawy, 16 stron wykazu cytowanej literatury (215 pozycji) oraz 3 strony spisu dorobku naukowego doktoranta. Tekst rozprawy w sposób typowy podzielony został na dwie główne części: literaturową (rozd. 2) i doświadczalną (rozd. 4-5) poprzedzone krótkim wprowadzeniem w tematykę rozprawy (rozd.1); rozdzielone opisem celu pracy (rozd. 3) a całość zakończona jest podsumowaniem (rozd. 6) i wnioskami (rozd. 7).

W dwustronicowym wstępie autorka uzasadnia podjętą tematykę badawczą, wskazując, że wpisuje się ona w niezwykle aktualne poszukiwania tanich i przyjaznych dla środowiska hybrydowych urządzeń „magazynujących” energię. Ładowanie kondensatora elektrochemicznego poprzez gromadzenie ładunku w postaci podwójnej warstwy elektrycznej na granicy fazowej pomiędzy elektrolitem (najlepiej wodnym) a elektrodą z rozwiniętą strukturą porowatą jest procesem niezwykle szybkim, praktycznie całkowicie odwracalnym i nieniszczącym materiału elektrody. Dodatkowe zwiększenie możliwości kumulowania energii można uzyskać stosując wzbogacenie materiału elektrodowego układami redoksowymi zdolnymi do szybkiego i odwracalnego transferu elektronów pomiędzy formą utlenioną i zredukowaną.

Zagadnienia dotyczące roli kompozytowych elektrod kondensatorowych zbudowanych z nanostrukturalnych materiałów węglowych i związków metali o zmiennym stopniu utlenienia zostały szeroko rozwinięte w kolejnych podrozdziałach części literaturowej recenzowanej pracy. Cytacje literaturowe w ogromnej większości dotyczą prac opublikowanych po roku 2010, co dobitnie świadczy o aktualności podjętej tematyki oraz doskonałemu rozpoznaniu przez Doktorantkę światowej literatury dotyczącej podjętych badań. W niezwykle skondensowany sposób Autorka przedstawiła zagadnienia związane z tematyką pracy wskazując wpływ rodzaju nanostrukturalnego materiału węglowego i chemicznej budowy jego powierzchni oraz rodzaju związku metalu grupy przejściowej na pojemność elektryczną otrzymywanych elektrod kompozytowych. Wytypowała tu dwa rodzaje węgla: zredukowany tlenek grafenu i nanowłókna węglowe oraz dwa związki metali: tlenek manganu i siarczek bizmutu jako najbardziej obiecujące składniki kompozytowych elektrod superkondensatora elektrochemicznego. Dużo uwagi poświęciła też pracom badawczym dotyczącym sposobów preparacji kompozytów oraz metod ich charakteryzacji. Informacje uzyskane z przestudiowanych 153 pozycji literaturowych przedstawione na blisko 48 stronach tekstu zawierającego 15 tabel i 17 ilustracji, często o charakterze zbiorczym stanowią wartość samą w sobie i mogą być znakomitą podstawą przeglądowej publikacji naukowej. Dogłębna analiza raportowanych wyników tych prac pozwoliły autorce rozpocząć część doświadczalną rozprawy od jasnego i precyzyjnego sformułowania własnych celów badawczych oraz wskazania możliwych do zastosowania metod eksperymentalnych niezbędnych do ich realizacji.

Prezentację i dyskusję wyników eksperymentalnych rozpoczyna opis procedur otrzymywania nanomateriałów węglowych (synteza nanowłókien węglowych (CNF), redukcja

tlenku grafenu (GO)), sposobu solwotermalnej syntezy siarczków bizmutu oraz opis preparatyki kompozytów. Analiza tej części pracy pozwala stwierdzić, że Doktorantka wybrała do badań osiem rodzajów materiałów węglowych z których jeden – nanowłókna węglowe (CNF) uzyskała samodzielnie przez syntezę metodą CCVD a pozostałe to w różny sposób zredukowane tlenki grafenu uzyskane ze współpracy z innym ośrodkami badawczymi. **Drobnym niedociągnięciem jest tu pominięcie w opisie redukcji hydrotermalnej materiału rGO-H faktu zastosowania dwóch temperatur procesu (120 i 150 °C) i otrzymania dwóch różnych produktów (co wynika z danych przedstawionych w Tab. 19 na str. 62).** Opis materiałów wyjściowych uzupełnia przedstawienie procedury syntezy siarczku bizmutu w środowiskach wodnych i wodno-organicznych (trzy rodzaje produktów).

Opisy sposobów otrzymywania elektro-aktywnych kompozytów są w całości autorskie (brak odnośników literaturowych) i dotyczą dwóch grup materiałów: kompozytów tlenku manganu ze zredukowanymi tlenkami grafenu oraz siarczku bizmutu z wybranymi rGO i CNF. Kompozyty z tlenkiem manganu preparowane były poprzez połączenie materiałów grafenowych zdyspergowanych w wodzie bądź mieszaninach wodno-organicznych (etanol, glikol) z wodnym roztworem  $\text{KMnO}_4$  i solwotermalną syntezę w autoklawie. Uzyskano w ten sposób 12 preparatów różniących się rodzajem rGO, stosunkiem masowym (rGO/  $\text{KMnO}_4$ ), rodzajem rozpuszczalnika i obecnością amoniaku jako regulatora pH mieszaniny. **Pewnym nadużyciem w opisie tej procedury jest użycie słowa „optymalizacja”, powtórnego później w tytule podrozdziału 5.2.2.** Przez optymalizację rozumie się metodę wyznaczania rozwiązania (poszukiwania ekstremum funkcji) z punktu widzenia określonego kryterium (grupę zmiennych). Rozumiem, że Autorka użyła tego sformułowania w znaczeniu bardziej potocznym. Druga, już mniej liczna to grupa pięciu kompozytów siarczku bizmutu z dwoma wybranymi rGO i nanowłóknami węglowymi otrzymanymi w środowisku wodnym lub mieszanym wodno-organicznym otrzymanych przez połączenie zdyspergowanego materiału węglowego z roztworem azotanu bizmutu, dodanie tioacetamidu a następnie solwotermalną syntezę tak jak dla czystego siarczku bizmutu.

Dla otrzymanych kompozytów (łącznie 17 preparatów) wykonano szereg badań fizykochemicznych charakteryzujących ich morfologię, parametry teksturalne, skład pierwiastkowy, chemiczną budowę powierzchni, rodzaj i budowę faz nieorganicznych. Autorka skrupulatnie wymienia wszystkie pracownie i laboratoria w kilku ośrodkach naukowych w których wykonano te analizy i obserwacje. Tę część pracy zamyka opis metod badań elektrochemicznych wykonanych samodzielnie przez doktorantkę. Stosując typowe

układy dwu- i trójelektrodowe zbadała właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów kompozytowych w roztworach wodnych elektrolitów obojętnych (kompozyty z tlenkiem manganu) lub zasadowych (kompozyty z siarczkiem bizmutu) metodą voltamperometrii cyklicznej (CV), ładowania-rozładowania galwanostatycznego (GCD) oraz spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Najbardziej obszerny rozdział prezentuje wyniki badań i ich dyskusję. Wyniki eksperymentalne tej części pracy to 55 rysunków ilustrujących wyniki pomiarów fizykochemicznych i elektrochemicznych (często o charakterze zbiorczym) oraz 10 tabel prezentujących wyniki pomiarów fizykochemicznych. Otrzymane rezultaty badań posiadają istotną wartość poznawczą, zawierają liczne elementy nowości naukowej i w pełni realizują założony cel pracy. Zastosowane metody badawcze pozwoliły np. na identyfikację dwóch stopni utlenienia manganu (II i IV) co autorka uwzględniła już w symbolach nadanych niektórym otrzymanym kompozytom. **Ciekawe, czy da się wyjaśnić przyczyny głębszej redukcji manganu w niektórych z otrzymanych kompozytów?** W mojej ocenie najbardziej wartościowymi wynikami jest tu stwierdzenia różnic w elektrochemicznym zachowaniu się kompozytów z tlenkiem manganu w zależności od jego zawartości w kompozycie oraz potwierdzenie negatywnego wpływu związanego tlenu na elektrochemiczne parametry pracy elektrod. **Rodzi się tu pytanie, czy doktorantka rozpatrywała możliwość zastosowania w syntezie kompozytów tlenku manganu (IV) zamiast utleniającego nadmanganianu?**

Równie interesującymi są wyniki badań elektrochemicznego zachowania się syntetyzowanych siarczków bizmutu i ich kompozytów z wybranymi materiałami węglowymi. Już same siarczki charakteryzują się wysokimi wartościami pojemności elektrycznej zależnymi od powierzchni właściwej i rozmiarami nanocząstek soli. Synteza siarczków w obecności materiałów węglowych zmienia morfologię faz siarczkowych w kompozycie (doktorantka wyjaśnia to obecnością surfaktanta). Porównanie charakterystyk obciążeniowych elektrod siarczkowych (rys 65a) i elektrod kompozytowych (rys 74a) wskazuje na nieco niższe wartości pojemności elektrycznej kompozytów.


**Pewnym mankamentem pracy jest brak tabelarycznego zestawienia i porównania uzyskiwanych parametrów np. pojemności elektrycznej czy stabilności dla wybranych wartości przyłożonego obciążenia prądowego i liczby cykli ładowania-rozładowania dla wszystkich lub choćby reprezentatywnych materiałów wyjściowych i ich kompozytów. Może doktorantka pokusi się o prezentację takiego zestawienia podczas obrony pracy?**

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 autorki 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 i wysokiej wartości naukowej wyników w niej zawartych.

Należy zaznaczyć, że wyniki badań były częściowo publikowane, co wskazuje na weryfikację dokonań badawczych Doktorantki. W dołączonym do rozprawy spisie dorobku naukowego można znaleźć między innymi pięć publikacji współautorskich w wysoko punktowanych czasopismach międzynarodowych z listy filadelfijskiej; w trzech z nich Doktorantka jest pierwszą autorką.

### **Podsumowanie**

W oparciu o analizę treści rozprawy doktorskiej, stwierdzam, że jej autorka, mgr inż. Ewa Miniach, prezentuje się jako w pełni dojrzała osobowość naukowa, przygotowana do samodzielnej pracy badawczej. W swojej pracy wykazała 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 Dyscypliny Inżynierii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej z wnioskiem o przyjęcie pracy i dopuszczenie mgr inż. Ewy Miniach do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

  
Prof. dr hab. Stanisław Biniak