

Warszawa 2020.11.06

Prof. Dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Wydział Chemiczny

Politechniki Warszawskiej

Ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

**Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Justyny Magdaleny Lubery zatytułowanej  
„ Wykorzystanie elektrokatalitycznego przeniesienia elektronu w układzie jod/jodki do  
przygotowania elektrolitów erdoks zdolnych do szybkiej propagacji ładunku” ”**

Praca doktorska Pani mgr Justyny Lubery dotyczy przygotowania i badania właściwości fizykochemicznych nowej generacji elektrolitów zawierających w swej strukturze układy elektrokatalityczne zdolne szybkiego przeniesienia elektronu w układzie jod/jodki a w związku z tym do szybkiej propagacji ładunku w elektrolicie. Autorka w toku realizacji pracy przebadła szereg elektrolitów opartych o rozpuszczalniki ciekłe i cieczce jonowe, które następnie testowała w barwnikowych sensybilizowanych ogniwach słonecznych, bateriach przepływowych czy hybrydowych superkondensatorach. Praca ta zawiera, zatem zarówno aspekty badań podstawowych jak i istotne elementy aplikacyjne i zdaniem recenzenta doskonale wpisuje się w „ modny” i zarazem bardzo obecnie aktualny nurt badań nad elektrochemicznymi urządzeniami do konwersji i akumulacji energii.

W badaniu tych układów niezwykle istotne są aspekty związane z wydajnością magazynowania energii przy zapewnieniu optimum pomiędzy możliwą do wykorzystania

gęstością mocy i gęstością energii chemicznego źródła prądu. Problem sam w sobie nie jest prosty. Do najszerszej badanych elektrochemicznych źródeł prądu należą ogniwa paliwowe, baterie i superkondensatory. Pierwsze z nich odznaczają się dużą gęstością energii przy małej gęstości mocy. Z kolei superkondensatory posiadają wysoką gęstość mocy przy małej gęstości energii. W przypadku baterii są to wartości pośrednie. Niezwykle istotne jest, więc poszukiwanie nowych rozwiązań, które optymalizowałyby prace chemicznych źródeł prądu. Wymaga to poszukiwania nowych materiałów elektrodowych i elektrolitów. Praca Pani Justyny Lubery dotyka obu tych zagadnień, przy czym poszukiwanie nowych generacji elektrolitów jest omówione w sposób bardziej kompleksowy i systematyczny.

Jakkolwiek z zagadnieniem wykorzystania w celu optymalizacji pracy elektrolitu układów redoks jod/ jodki recenzent spotkał się już wcześniej, również przy okazji prac zespołu Pana Profesora Pawła Kuleszy, to jednak recenzowana rozprawa doktorska ujmuje te zagadnienia w sposób bardziej uporządkowany i kompleksowy. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż doktorantka znakomicie wykorzystała możliwości, jakie dawała jej praca w tak znakomitym zespole badawczym i dodatkowo współpraca z uznanymi zespołami zagranicznymi, jak chociażby grupą Pana Profesora Graetzela z Lozanny w zakresie badań nad barwnikowymi ogniwami słonecznymi.

Oceniana praca ma klasyczny układ zawierający część literaturową, opis stosowanych procedur i metodyk doświadczalnych i prezentacje wyników prac własnych połączoną z dyskusją.

W części literaturowej doktorantka omawia najpierw zagadnienia związane z elektrochemią jodu w roztworach wodnych i niewodnych. W dalszej części przedstawia zagadnienia związane z poszczególnymi układami energetycznymi takimi jak: barwnikowe ogniwa słoneczne, baterie przepływowe i kondensatory elektrochemiczne. Każdy z tych rozdziałów ma podobny układ rozpoczynający się od omówienia charakterystyki działania

danego urządzenia poprzez omówienie stosowanych materiałów a kończąc na przedstawieniu rodzajów stosowanych elektrolitów. Część literaturowa kończy się omówieniem zagadnień z zakresu elektrochemii ciała stałego i przedstawieniu metodyki badawczej stosowanej następnie w pracach eksperymentalnych autorki.

Część literaturowa, podobnie jak cała praca napisana jest w sposób przejrzysty, znacznie ułatwiający czytelnikowi śledzenie toku myśli autora. Wnioski wynikające z przeglądu literatury uzasadniające przyjęty przez doktorantkę zakres i sposób wykonania prac własnych są dobrze uzasadnione. W tym miejscu moją jedyną uwagą jest stosowanie terminu elektrolity półstałe. Pracując ponad 30 lat nad zagadnieniami stosowania różnych generacji elektrolitów w chemicznych źródłach prądu nigdy się z takim pojęciem nie spotkałem. Co więcej to nazewnictwo autorka odnosi do szeregu elektrolitów żelowych, otrzymywanych w różny sposób, ale zawsze charakteryzujących się tym, że struktura mechaniczna elektrolitu odpowiada ciału stałemu a transport jonowy odbywa się w fazie ciekłej stanowiącej istotny ułamek objętościowy elektrolitu? Mam prośbę do doktorantki o odniesienie się do mojej uwagi podczas obrony rozprawy doktorskiej.

Również w rozdziale elektrolity stałe na stronie 45 rozprawy doktorantka błędnie klasyfikuje materiały półprzewodnikowe i polimery przewodzące jako elektrolity. Elektrolity to substancje w których nośnikami ładunku są jony a nie elektrony i (lub) dziury.

Charakteryzacja zarówno komponentów stosowanych w barwnikowych ogniwach słonecznych, bateriach przepływowych i kondensatorach hybrydowych jak i też pracy tych urządzeń wymaga stosowania szeregu technik elektrochemicznych, takich jak: voltamperometria cykliczna, chronoamperometria, chronokulometria, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w połączeniu z technikami mikroskopowymi (TEM, SEM), dyfrakcji rentgenowskiej, spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni, spektrometrii UV-Vis, pomiaru potencjału zeta czy pomiaru izoterm adsorpcji. Pani mgr Justyna Lubera



umiejętnie łączy te komplementarne techniki badawcze, co pozwala na wyciągnięcie szeregu interesujących wniosków.

Ważnym osiągnięciem przedstawionym w części doświadczalnej pracy, które jest osią spinającą pracę jak całość jest wykazanie, że stosowanie, jako komponentu elektrolitu dodatków elektrokalitycznych zdolnych do szybkiej wymiany elektronu i zwiększenia szybkości propagacji nośników ładunku w elektrolicie znakomicie poprawia pracę elektrolitu jak również urządzeń, w których ten elektrolit jest stosowany. Najlepsze wyniki uzyskuje doktorantka stosując, jako napełniacz układy redoks jod/jodki naniesione na nanorurki węglowe. Zdaniem recenzenta efekt taki był możliwy do przewidzenia gdyż zwykle zdolności przewodzące w elektrolicie kompozytowym, (wartość przewodności jonowej, czy współczynników dyfuzji jonów) wzrastają wraz ze stopniem rozdrobnienia napełniacza. W pracy zbadano dwa nośniki katalityczne platynę i pallad. Lepsze wyniki uzyskano dla palladu. Jednak sądzę, że ta część pracy wymaga jeszcze dalszych eksperymentów. Doktorantka wykorzystuje stosowane elektrolity w ogniwach słonecznych, bateriach przepływowych i kondensatorach hybrydowych. Dwa pierwsze układy są omówione dość pobieżnie. Natomiast dużo miejsca w pracy poświęca autorka hybrydowym superkondensatorom. Ta część pracy jest niezwykle cenna zarówno ze względu na zakres prowadzonych podstawowych badań elektrochemicznych, jak również szczegółowe omówienie charakterystyki kondensatorów zawierających badane elektrolity i materiały elektrodowe. Szczególnie interesujące wydaje się być porównanie działania dwóch materiałów elektrodowych węgla aktywnego i PEDOT-u.

Jak już kilkakrotnie wspomniałem całą pracę i sposób jej realizacji oceniam bardzo pozytywnie? Z recenzenckiego obowiązku wspomnę o nielicznych błędach edycyjnych zauważonych przeze mnie w trakcie czytania pracy, które w najmniejszym stopniu nie wpływają na moją wysoką jej ocenę. Wymienię tu tylko brak przypisanie symboli oznaczonych różnymi kolorami na rysunkach 66, 68, 85 i 108. Chciałbym natomiast poruszyć

kilka zagadnień o przedyskutowanie, których prosiłbym doktorantkę w czasie publicznej obrony.

Po pierwsze; czy autorka obserwowała sedimentację stosowanych napełniaczy podczas badań elektrolitu lub (i) pracy stosowanych urządzeń? Jak mogłoby to wpływać na otrzymywane rezultaty pomiarów? Jest to szczególnie istotne przy stosowaniu ciekłych elektrolitów z rozpuszczalnikiem organicznym gdyż wtedy różnica gęstości roztworu i napełniacza jest największa.

Po drugie; autorka kilkakrotnie podkreśla zalety acetonitrylu, jako rozpuszczalnika. Jest to jednak substancja o dużej lotności. Czy obserwowano zmiany składu elektrolitu związane z ulatnianiem się acetonitrylu? Jak wpływały one na parametry elektrolitu? Ulatnianie acetonitrylu to zmiana stężenia komponentów układu. Poruszany problem był wielokrotnie sygnalizowany i badany w przypadku polimerowych elektrolitów i jest jednym z powodów, że acetonitryl nie jest stosowany, jako rozpuszczalnik w żelowych polimerowych elektrolitach.

Po trzecie; Autorka w rozdziale poświęconym superkondensatorom hybrydowym udowadnia, że lepsze parametry pracy kondensatora uzyskuje się stosując, jako komponent elektrody PEDOT w porównaniu do elektrod z węglem aktywnym. Wyniki nie różnią się jedna więcej niż o 20-30%. Znając konserwatywne podejście przemysłu chemicznych źródeł prądu, jakie autorka widzi szanse na zastąpienie w urządzeniach komercyjnych węgla aktywnego PEDOT-em i jakich argumentów użyłaby, aby przekonać partnerów przemysłowych do tej zamiany.

Powyższe uwagi traktuję, jako przyczynek do dyskusji podczas obrony a nie, jako element umniejszający, jakość recenzowanej pracy.

Podsumowując swoją recenzję stwierdzam, że przedstawiona mi do opinii rozprawa Pani mgr Justyny Lubery spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim przez

Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki z dnia 14.03.2003 Dz. U. Nr 65 Poz. 595 z późniejszymi zmianami (tekst ujednolicony) w odniesieniu do wniosków o stopień naukowy doktora i wobec tego wnoszę o skierowanie tej rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Co więcej ze względu na znaczenie wyników uzyskanych w czasie realizacji pracy i fakt ich publikacji w postaci 5 artykułów w czasopismach naukowych zakresu elektrochemii i fizykochemii ciała stałego o wysokim współczynniku oddziaływania wnoszę o wyróżnienie rozprawy?

**Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie pracy:**

W pracy w kompleksowy sposób omówiono zastosowanie nowej generacji elektrolitów zawierających, jako komponent układu elektrokatalityczne zdolne szybkiego przeniesienia elektronu w układzie jod/jodki a w związku z tym do szybkiej propagacji ładunku w elektrolicie. Elektrolity te doktorantka testowała w barwnikowych sensybilizowanych ogniwach słonecznych, bateriach przepływowych czy hybrydowych superkondensatorach. Praca ta zawiera, zatem zarówno aspekty badań podstawowych jak i istotne elementy aplikacyjne. Jej wyniki zostały opublikowane w pięciu artykułach w czasopismach naukowych zakresu elektrochemii i fizykochemii ciała stałego o wysokim współczynniku oddziaływania. Co więcej prace te, mimo krótkiego czasu od opublikowania, mają już 36 cytowań niezależnych? Na szczególne podkreślenie zdaniem recenzenta zasługuje część pracy poświęcona hybrydowym superkondensatorom. Jest nowatorska, zarówno pod względem zastosowanej metodyki badań, jak i wykorzystaniu nowych generacji komponentów kondensatora. Zdaniem recenzenta stanowi rozwiązanie, na którym mogą wzorować się inni badacze pracujący nad hybrydowymi superkondensatorami.

W. W. W.