



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 sierpnia 2016 roku

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ PANI MGR MONIKI BAKIERSKIEJ

Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr Moniki Bakierskiej zatytułowana „Modyfikowane układy spinelowe jako materiały katodowe oraz karbożelowe materiały anodowe do magazynowania energii w tanich i ekologicznych akumulatorach litowych (*Li-ion*)” została wykonana w Zespole Technologii Materiałów i Nanomateriałów Zakładu Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie pod kierunkiem Pana dr hab. Marcina Molendy jako promotora. Praca ta była realizowana w ramach anglojęzycznych interdyscyplinarnych studiów doktoranckich będących częścią projektu Społeczeństwo-Technologie-Środowisko współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego.

Tematyka pracy obejmuje przygotowanie, szeroką charakterystykę fizykochemiczną, opis procesów zachodzących (w tym wytwarzania i działania) materiałów elektrodowych do magazynowania ładunku w akumulatorach litowo-jonowych o wysokiej energii i mocy. Pani mgr Monika Bakierska podjęła badania z pogranicza elektrochemii, chemii nanomateriałów i inżynierii materiałowej, zmierzające do rozwinięcia metodologii otrzymywania, optymalizacji i lepszego zrozumienia działania nanostrukturalnych materiałów katodowych wytwarzanych na bazie spinelu litowo-manganowego (LiMn_2O_4) oraz materiałów anodowych wykorzystujących aerożele węglowe uzyskiwane ze skrobi. W szczególności Autorka zwraca uwagę na pozytywny wpływ funkcjonalizacji (poprzez modyfikację składów chemicznych) katodowych materiałów spinelowych na ich stabilność i dynamikę procesów elektrochemicznych. W przypadku anodowych materiałów węglowych istotnego znaczenia nabiera dobór prekursora oraz parametrów obróbki termicznej.

Praca doktorska Pani Moniki Bakierskiej odwołuje się do cyklu dziesięciu publikacji, w tym sześciu (czterech już przyjętych do druku) prac indeksowanych w bazie *Journal Citation Reports* (czyli z tzw. *Listy Filadelfijskiej*) stanowiących podstawę rozprawy. Wszystkie prace mają charakter opracowań wieloautorskich, w których Pani mgr Bakierska wydaje się mieć dominujący wkład koncepcyjny (w 9 pracach jest pierwszym autorem).

Ponadto praca składa się ze streszczenia (zarówno w języku polskim jak i angielskim), wstępu obejmującego uzasadnienie wyboru tematyki badawczej i opisu celu naukowego rozprawy, części literaturowej zawierającej szeroki opis elektrochemicznych układów do magazynowania i konwersji energii, akumulatorów litowych z uwzględnieniem zasady ich działania, przeglądu materiałów stosowanych w odwracalnych ogniwach litowych, opisu układów bazujących na spinelu litowo-manganowym oraz na materiałach węglowych. W części eksperymentalnej dotyczącej opisu badań własnych, Autorka ustosunkowuje się do przedmiotu, zakresu i metodyki badań, a także do zagadnień podjętych i opisanych w dziesięciu pracach stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Ponadto Pani Bakierska załącza bibliografię (140 pozycji), wykaz oraz kopie prac naukowych związanych z realizowanym przewodem doktorskim, a w części końcowej pracy dokonuje podsumowania i zamieszcza wnioski końcowe.

Należy pokreślić, że Autorka poświęciła wiele uwagi problematyce optymalizacji działania i wytwarzania materiałów elektrodowych dla potrzeb bezpiecznego akumulatora litowo-jonowego o umiarkowanych kosztach. W przypadku materiałów katodowych Pani Bakierska wskazuje na znaczenie nanostrukturyzacji litowo-manganowych materiałów spinelowych oraz na konieczność ich funkcjonalizacji poprzez podstawienie siarka, niklu lub potasem z wykorzystaniem metody zol-żel. Ponadto Autorka przedstawia i dyskutuje charakterystykę fizykochemiczną, w tym elektrochemiczną uzyskanych materiałów spinelowych, i ustosunkowuje się do konieczności ich stabilizacji i minimalizacji niekorzystnych spadków pojemności w zależności od potrzeb aplikacyjnych. W tym kontekście istotnym osiągnięciem wydaje się być określenie zależności pomiędzy składem chemicznym zaproponowanych materiałów a stabilnością i właściwościami elektrochemicznymi i fizykochemicznymi. Przedmiotem zainteresowania Pani mgr Moniki Bakierskiej było zsyntetyzowanie, a zwłaszcza wykorzystanie nanomateriałów węglowych (na bazie skrobi) jako aerożelowych materiałów anodowych dla potrzeb ogniw litowo-jonowych. Znaczną część rozważań poświęconych tym materiałom węglowym stanowi dość szczegółowa – i w moim odczuciu istotna z punktu widzenia poznawczego - dyskusja zależności pomiędzy pochodzeniem prekursora (skrobi) a właściwościami materiałów węglowych. Następnie Autorka dokonuje krytycznej oceny przydatności uzyskanych materiałów karbożelowych, określa optymalne warunki ich działania, a także wskazuje na konieczność prowadzenia dalszych prac zmierzających do precyzyjnego określenia wpływu składu chemicznego prekursora na właściwości fizykochemiczne nanomateriału węglowego. W części końcowej Pani mgr Monika Bakierska dokonuje podsumowania i zamieszcza wnioski końcowe, ustosunkowuje się do przyszłych badań oraz załącza krótki życiorys oraz podaje listę swoich publikacji i wystąpień konferencyjnych.

Oceniając układ i technikę pisaną pracę, należy stwierdzić, że rozprawa jest napisana starannie, a Pani mgr Monika Bakierska poprawnie definiuje obiekt i cele pracy oraz wskazuje na znaczenie naukowe i praktyczne podjętego tematu dla nauki i technologii litowych akumulatorów jonowych. Ponadto – w części literaturowej - Autorka wprowadza dość przejrzyste czytelnika w problematykę badań związanych z przygotowaniem, optymalizacją działania i zastosowaniami nanostrukturalnych materiałów dla odwracalnych ogniw litowo-jonowych. W odczuciu recenzenta, ta część pracy uwzględnia najważniejsze informacje i osiągnięcia w zakresie wykorzystania elektrolitów i materiałów elektrodowych, w tym spineli litowo-manganowych jako materiałów katodowych, a także węglowych materiałów anodowych. Odwołując się do załączonych publikacji, Pani Monika Bakierska podejmuje dyskusję uzyskanych wyników i dokonuje starannego opisu warunków eksperymentalnych (sposobu przygotowania i charakteryzowania materiałów elektrodowych czy elektrolitów, a także ich ewentualnego modyfikowania w celu uzyskania pożądanych właściwości elektrochemicznych). Zaproponowane materiały, warstwy, nanostruktury były poparte charakterystyką fizykochemiczną, w tym elektrochemiczną, impedancyjną, rentgenowską, kalorymetryczną, spektroskopową i mikroskopową.

Przechodząc do merytorycznej oceny pracy należy stwierdzić, że istotnym osiągnięciem pracy doktorskiej Pani mgr Moniki Bakierskiej jest określenie i wyjaśnienie – na przykładzie akumulatora litowo-jonowego – wpływu składu chemicznego katodowych materiałów spinelowych oraz rodzaju prekursora skrobiowego w przypadku zsyntetyzowanych anodowych materiałów węglowych na ich właściwości fizykochemiczne i charakterystykę elektrochemiczną. Należy podkreślić, że Pani Monika Bakierska wykonała systematyczne badania zmierzające do wyjaśnienia i optymalizacji parametrów działania takich akumulatorów litowo-jonowych. Dość ciekawą i oryginalną koncepcją badań było przygotowanie i wykorzystanie szeregu nowych funkcjonalizowanych materiałów spinelowych uzyskanych poprzez wprowadzenie do struktur spineli siarki, niklu lub potasu. Uzyskane przez Autorkę wyniki pozwalają wyciągnąć ważne wnioski odnośnie przydatności zaproponowanych materiałów elektrodowych. Należy zaznaczyć, iż praca doktorska Pani mgr Moniki Bakierskiej 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) Dyskutując elektrochemiczne systemy magazynowania i konwersji energii może należałoby szerzej wspomnieć o elektrochemicznych kondensatorach (superkondensatorach) ładunku i zbliżonych układach redoks (bateriach) wysokiej mocy. Znane są też przykłady ogniw litowych o zbliżonych właściwościach.
- (2) Czy można byłoby rozważyć inne materiały węglowe lub prekursorzy karbożeli w celu optymalizacji działania materiałów anodowych?
- (3) W trakcie obrony pracy oczekiwałbym krytycznej oceny uzyskanych przez siebie wyników (parametrów pracy akumulatorów) na tle dostępnej literatury naukowej.

Pomimo moich powyższych uwag i zapytań, które mają oczywiście charakter dyskusyjny, chciałbym wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Pani mgr Moniki Bakierskiej, podkreślić wysokie znaczenie naukowe uzyskanych wyników i ocenić recenzowaną przeze mnie pracę doktorską bardzo pozytywnie. W tym kontekście chciałbym zwrócić uwagę na wysoką jakość merytoryczną pracy, a w szczególności na to, że praca zawiera istotne elementy nowości naukowej w dziedzinie wytwarzania, charakterystyki i optymalizacji działania akumulatorów litowo-jonowych. Ponadto Pani Bakierska odwołuje się do współczesnych osiągnięć w dziedzinie chemii materiałów elektrodowych uzyskiwanych na poziomie nanostrukturalnym, prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, co pozwala wyciągnąć odpowiednie wnioski, a także opisuje bardzo istotne procedury i wyniki o znaczeniu praktycznym do konstrukcji bezpiecznych i ekologicznych akumulatorów litowo-jonowych. Dlatego stwierdzam, że praca Pani mgr Moniki Bakierskiej w pełni spełnia kryteria ustawowe stawiane rozprawom doktorskim w zakresie nauk chemicznych. Wnoszę o dopuszczenie doktorantki do publicznej dyskusji nad rozprawą. Mając na względzie znaczenie naukowe uzyskanych wyników oraz fakt, że Pani Bakierska prezentuje i porównuje wyniki uzyskane dla różnych układów, a także opisuje bardzo istotne procedury i obserwacje o znaczeniu praktycznym do konstrukcji akumulatorów litowo-jonowych wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie o wyróżnienie pracy doktorskiej.



Prof. dr hab. Paweł Kulesza