



**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej**

*pt. Funkcjonalizowane aerozele węglowe ze źródeł odnawialnych jako materiały anodowe dla zrównoważonych technologii magazynowania energii w akumulatorach litowych (Li-ion)*

Praca doktorska Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej pod w/w tytułem powstała w Zakładzie Technologii Chemicznej na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierunkiem Pana dr hab. Marcina Molendy, prof. UJ. obowiązki promotora pomocniczego w przewodzie doktorskim pełniła Pani dr Monika Bakierska.

Tematyka badań wpisuje się w nieprzerwanie rosnące zapotrzebowania na nowe materiały elektrodowe wysokoenergetycznych ogniw litowo-jonowych (Li-ion). O znaczeniu ogniw litowo-jonowych niech świadczy Nagroda Nobla przyznana w dziedzinie chemii w 2019 roku. Liczba publikacji zarejestrowanych w bazie WoS pod hasłem „Lithium ion batteries” oraz „anode” przekracza 46 tysięcy. W roku bieżącym (03.2022) to 890 prac. Poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych anod ogniw wysokoenergetycznych to niezwykle konkurencyjny obszar działań badawczych. Grupa dr hab. Marcina Molendy jest zaangażowana w badania procesów anodowych ogniw Li-ion i systematycznie poszerza ogólny stan wiedzy w tym obszarze. Należy zwrócić uwagę, że w ostatniej dekadzie obserwujemy zwiększone zainteresowanie wykorzystaniem surowców odnawialnych. Dane bazy Scopus to 680 prac dla hasła „biomass” i „Li-ion” od 2012, w tym 4 prace zarejestrowane w 2012, dla porównania 154 w 2021. Część dotyczy wykorzystania skrobi. Zainteresowanie surowcami pochodzenia roślinnego wynika z konieczności obniżenia kosztów, troski o bezpieczeństwo środowiska, a zatem dbałość o zrównoważony rozwój. Praca Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej jest poświęcona wykorzystaniu bio-prekursora – skrobi, jako substratu do uzyskania materiału węglowego do zastosowań w akumulatorach litowo-jonowych. Skrobia, jako powszechnie dostępny surowiec pochodzenia roślinnego, ma wiele źródeł. Autorka koncentruje uwagę na trzech typach – skrobi ziemniaczanej, skrobi kukurydzianej i skrobi ryżowej. Wiadomo, że różnice są w wielkości i kształcie ziaren, średniej masie molowej, procentowym udziałem amylozy i amylopektyny. Istotą wytwarzania jest uzyskanie struktur aerożelowych z  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , co wyróżnia obecne podejście od bezpośredniego procesu pirolizy skrobi.

Praca doktorska powstała w ramach realizacji dwóch projektów NCN: kierowanego przez dr hab. Marcina Molendę - OPUS Nr 2015/19/B/ST8/01077 oraz kierowanego przez Doktorantkę projektu Nr 2019/33/N/ST8/01687 uzyskanego w konkursie PRELUDIUM. Dane te pochodzą z informacji podanej w publikacjach stanowiących wyodrębnioną część współautorską rozprawy doktorskiej.

Praca ma 159 stron. Strony od 1 do 58 zawierają następujące rozdziały: *Streszczenie*, *Abstract*, *Część teoretyczną* (podrozdziały 1-5) oraz w część zatytułowaną *Badania własne* – (podrozdział 6.1.). Strony kolejnego podrozdziału – 6.2 – to wieloautorskie publikacje w ich oryginalnej szacie graficznej (str. 59-136). Wieloautorskie publikacje stanowią główną część doktoratu. Strony 137-151 to oświadczenia współautorów artykułów naukowych. Tom kończy życiorys Doktorantki. W części autorskiej, poprzedzającej publikację, jest 19 rysunków i 2 tabele oraz *Spis literatury*, który zawiera 180 pozycji. Głównie są to artykuły rejestrowane w bazie JCR i monografie, patenty (5) oraz adresy do stron internetowych (8). Wybór literatury świadczy o bardzo dobrej orientacji w tematyce ogniwi litowych.

W logicznie skonstruowanej *Części Teoretycznej* przedstawiono wyraźnie sprecyzowany „*Cel naukowy rozprawy*”, wynikający z wprowadzenia zatytułowanego „*Motywacja do podjęcia badań*”. Praca dotyczy opracowania rozwiązań technologicznych, prowadzących do intensyfikacji tych cech aerożeli węglowych (CAG), które pozwolą na uplasowanie nowych nanomateriałów jako konkurencyjnych, w stosunku do obecnie stosowanych, w kontekście oceny procesu technologicznego zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju.

Opis stanu wiedzy dotyczący ogniwi litowo-jonowych przedstawiono w rozdziale 3 *Części teoretycznej*. Autorka przedstawia podstawy fizykochemiczne funkcjonowania ogniwi, opisuje historię rozwoju badań elektrochemii niewodnych środowisk aprotycznych, charakteryzuje materiały anodowe, katodowe i elektrolity. Opracowanie jest zgrabnie napisane i stanowi wprowadzenie do tematyki uwzględniając obecny stan wiedzy i techniki. Nie wspomniano jednak o elektrolitach polimerowych, prawdopodobnie z racji braku sukcesu komercyjnego tej koncepcji. W Rozdziale 4. przedstawiono opinie na temat kierunków rozwoju, wskazując gospodarkę surowcową jako istotne ogniwo dalszego postępu. Pozytywnie oceniam jakość przedstawionego opracowania wprowadzającego w tematykę. Krótki, pomocny w zapoznaniu się z treściami, przewodnik po publikacjach wraz z ich spisem (str.51) przedstawiono na stronach 52-58.

Główna część doktoratu to 5 prac zarejestrowanych w JCR o sumarycznym współczynniku oddziaływania  $IF=29,054$  oraz zgłoszenie patentowe P.439111. W pracy oznaczonej numerem 1, opublikowanej w czasopiśmie *Polymers* (11 (2019) 1527 ( $IF=4,493$ ), zaprezentowano wyniki badań wpływu temperatury pirolizy alkożeli przygotowanych ze skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i ryżowej na właściwości uzyskanych porowatych węgli. Opracowano i) sposób wytwarzania kleików wodnych, ii) sposób wymiany rozpuszczalnika, iii) procedury suszenia, iv) pirolizy w kontrolowanej atmosferze. Uzyskane materiały scharakteryzowano za pomocą pomiaru izoterm adsorpcji ( $N_2$ ) i rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD). Wytworzone elektrody, zawierające dodatkowe składniki, scharakteryzowano za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) i galwanostatycznych cykli ładowania i rozładowania. Wykazano, że temperatura  $700^{\circ}C$  jest optymalną dla wszystkich typów pirolizowanych aerożeli dla których osiągnięto najlepsze parametry elektrochemiczne. Autorzy tłumaczą ten fakt uzyskaniem optymalnej tekstury. Opisano zmiany porowatości analizując rozmiary porów, ich typ, zapadanie się struktury porowatej. Stwierdzono, że

najwyższe wartości pojemności ładunku wykazuje materiał uzyskany z prekursora skrobi kukurydzianej (CAG\_RS\_700).

Wyniki pierwszej pracy ukierunkowały dalsze badania. W pracy o numerze 2, opublikowanej w prestiżowym czasopiśmie *Carbon* (145 (2019) 426) (IF=8,719), zaprezentowano zawansowane badania spektroskopii Ramana dla wszystkich typów aerożeli węglowych na bazie skrobi ziemniaczanej, ryżowej i kukurydzianej, pirolizowanych w optymalnych warunkach (700°C). Wykazano na podstawie cykli ładowania / rozładowania, że nowe nanostruktury osiągają lepsze parametry elektrochemiczne dla wysokich obciążeń prądowych (5C) od grafitu. Systematyczne pomiary EIS umożliwiły śledzenie zmian rezystancji elektrolitu stałego granicy faz i rezystancji przeniesienia ładunku w trakcie wielocyklicznej polaryzacji. Choć najwolniejszym etapem zdaje się być transport dyfuzyjny w materiale elektrody, a przebieg zmian impedancji wskazuje na to, praca nie zawiera dyskusji tego zjawiska. Zaprezentowane obrazy mikroskopowe (SEM i TEM) nowych materiałów pozwalają znaleźć różnice pomiędzy aerożelem węglowym a materiałem uzyskanym z pirolizy samej skrobi, bez wcześniejszego przygotowania w procedurach „kleikowania”

Następny etap badań, przedstawiony w czasopiśmie *Nanomaterials* (10 (2020)1811) (IF=5,346), to przeprowadzenie modyfikacji aerożeli i optymalizacji procedur w celu osiągnięcia lepszych parametrów struktury dla pracy anod wytworzonych z nowych nanomaterialów. Wykorzystano gumę arabską, jako substancję modyfikującą strukturę węgla ze skrobi ziemniaczanej. Zaletami gumy arabskiej jest jej dostępność i niska cena. Przeprowadzono optymalizację składu mieszaniny poddanej pirolizie. Pomiary XRD pozwoliły na stwierdzenie obecności fazy amorficznej z niewielkimi domenami grafitopodobnymi. Najlepsze parametry elektrochemiczne osiągnięto dla aerożelu ze skrobi ziemniaczanej z dodatkiem 1% gumy arabskiej (CAG\_PS+1%GA). Zostało to udokumentowane pomiarami cykli ładowania/rozładowania (w przedziale od C/2 do szybkości 20C). Wykazano, że wysoka zawartość GA powoduje znaczne zmiany w strefie grafityzowanych obszarów, co zarejestrowano wyznaczając odległości międzypłaszczyznowe  $d_{002}$ .

Trzy typy aerożeli węglowych poddano domieszkowaniu azotem w celu wprowadzenia pierwiastka do struktury węgla. Użyto azotu N<sub>2</sub> oraz melaminy. Wyniki zaprezentowano w pracy opublikowanej w *International Journal of Molecular Sciences* 22(2021)9918 (IF=6,132). Domieszkowane azotem węgle scharakteryzowano metodą XRD, XPS, przeprowadzono analizę elementarną oraz systematyczne testy polaryzacyjne. Wynik XPS dla azotu zinterpretowano przypisując energię wiązania N1s  $E_b=398,5$  eV do azotu związanego z dwoma atomami węgla w pierścieniu sześciocłonowym, natomiast energię wiązania N1s  $E_b=400,9$  eV przypisano do azotu związanego z trzema atomami węgla, które leżą w centralnej części płaszczyzny grafenowej. Oba piki są porównywalne co wysokości. Można rozważyć również obecność N-(C)<sub>3</sub>, jak w grafenopodobnym azotku węgla (g-C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>). Doktorantka w części wprowadzającej w języku polskim, przywołując opracowanie *Int. J. Mol.Sci.* wskazuje na korzystny wpływ obecności azotu na przewodnictwo uzyskanego materiału. Jest to słuszne i mogłoby być poparte wynikami badań impedancyjnych.

Wytwarzanie elektrod wymaga spoiwa. Tym zagadnieniem Pani mgr inż. Marcelina Kubicka zajęła się w kolejnym etapie badań. Doktorantka podjęła próbę zastąpienia komercyjnego spoiwa o składzie poli(flourek winylidenu) / pirolidon przez poli-N-winyloformamid (PNVF). Nowe, rozpuszczalne w wodzie, wolne od fluoru i lotnych związków organicznych, spoiwo zastosowano dla wybranych aerożeli węglowych (CAGs), pochodzących z pirolizy prekursorów skrobi ziemniaczanej, kukurydzianej i ryżowej. To istotny etap dla wytwarzania warstw elektrodowych. Techniki badawcze obejmowały obrazowanie SEM, badania metodą DSC, XPS, testy elektrochemiczne (woltamperometryczne krzywe polaryzacyjne, galwanostatyczne cykle ładowania / rozładowania (5C), pomiary EIS). Wyniki badań zaprezentowano w czasopiśmie J. Electrochem. Soc.166/3 (2019) A5354 (IF=4,364). Nowy składnik, spoiwo PNVF, przyczynił się do zwiększenia aktywności elektrochemicznej aerożelu ze skrobi ziemniaczanej, co przypisano specyficznej morfologii GAC\_PS. Nie wykluczono, że dalsze operacje mogą również przynieść większe korzyści dla pozostałych układów. W pracy zaprezentowano wyniki pomiaru XPS dla C1s i dla wszystkich próbek energia wiązania jest identyczna z energią wiązania wyznaczoną dla grafitu, co wskazuje iż różnica w elektroaktywności wynika z różnic w porowatości a nie różnic w budowie chemicznej materiału elektrodowego.

Największe różnice zidentyfikowano w zakresie rozwinięcia powierzchni, gdzie aerożel ze skrobi ziemniaczanej CAG\_PS wykazywał niższą mikroporowatość w porównaniu z pozostałymi dwoma materiałami, jednocześnie o najlepszych parametrach elektrochemicznych. Osiągnięto bardzo stabilny system zastępując PVDF polimerem PNVF co pozwoliło na osiągnięcie znacznie lepszych wyników przy obciążeniu 5C i w trakcie setek cykli.

Zbiór prac doktoratu kończy Zgłoszenie patentowe P.439111 z dnia 1.10.2021 pt. *Material kompozytowy, sposób jego otrzymywania i zastosowanie*. Zaproponowane rozwiązanie dotyczy użycia spinelu  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  w postaci rozproszonych nanokrystalitów w matrycy z aerożelu węglowego ze skrobi ziemniaczanej. Uzyskanie kompozytu – fizycznej mieszaniny obu składników nie daje dobrych efektów. Natomiast procedury prowadzące do wykorzystania CAG jako matrycy dla  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  – pozwoliły osiągnąć bardzo dobre parametry pracy materiału przy wysokich obciążeniach (10C- pojemność ładunku 190 mAh/g; 5C 209 przy liczbie cykli 1016). Autorka stwierdza w swym wprowadzeniu (str. 57), że prosta modyfikacja LTO pozwala znacząco poprawić parametry spinelu do zastosowań w akumulatorach Li-ion. Z treści wynika, że rozwiązano problem niskiej przewodności elektroaktywnego składnika LTO, utraty spójności oraz poprawiono adhezję do podłoża.

Praca doktorska skonstruowana w oparciu o wieloautorskie publikacje stwarzać może pewną trudność w ocenie wagi udziału doktoranta w całym przedsięwzięciu naukowym. Wiarygodność udziału wiodącego wynikać powinna nie tylko z oświadczeń współautorów, lecz z jakości i dojrzałości treści poprzedzających publikacje jak i wyciągniętych wniosków obejmujących całość badań. Oświadczenia współautorów wskazują jednoznacznie na istotny udział Doktorantki w powstaniu publikacji, ich planowaniu i interpretacji wyników. Pani mgr inż. Marcelina Kubicka jest pierwszym autorem w czterech artykułach. Jako kierownik projektu PRELUDIUM była odpowiedzialna za planowanie

i realizację badań w tym projekcie. Pełniła dwukrotnie funkcję kierownika w projektach MNiSzW dla młodych naukowców. Realizowała badania w projekcie OPUS-7, OPUS-10, oraz LIDER. Wielokrotnie prezentowała swoje wyniki na konferencjach naukowych krajowych i międzynarodowych.

Do najważniejszych osiągnięć zaprezentowanych w pracy zaliczyć należy: *i)* opracowanie metody niskotemperaturowego wytwarzania porowatych struktur aerożeli na bazie powszechnie dostępnych polisacharydów pochodzenia roślinnego, *ii)* zaproponowanie nowego spoiwa w miejsce komercyjnego, stanowiącego zagrożenie dla środowiska układu PVDF/NMP, *iii)* opracowanie sposobu wytwarzania materiału hybrydowego z aerożeli węglowych z dyspergowanymi cząstkami  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO/CAG\_PS) o konkurencyjnych parametrach pracy w charakterze anody ogniw Li-ion.

Praca jest przykładem konsekwencji w wyborze tych technologii, które uwzględniają ochronę środowiska. Stanowisko Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej w tej sprawie jest jednoznaczne i właściwe.

Z racji roli recenzenta chciałam zadać pytanie, które dotyczy możliwości przewidywania efektów pirolizy na podstawie analizy budowy wyjściowego prekursora węgla. Czy wszystkie badane skrobie miały podobny udział amylopektyny i amylozy. Czego można byłoby się spodziewać zwiększając zawartość udziału rozgałęzionego polisacharydu. Czy znane są próby pirolizy skrobi pochodzących z roślin pastewnych. Jaki jest procentowy udział strat masy dla poszczególnych skrobi wywołany przez pirolizę. Kolejne pytanie dotyczy pomiarów impedancyjnych. Czy podjęto próbę analizy mierzonych funkcji impedancyjnych z udziałem elementu impedancji dyfuzyjnej w obszarze o skończonej grubości do elektrody blokującej?

Moja ocena treści merytorycznej pracy jest zdecydowanie pozytywna, tym bardziej, że wcześniej ocenie poddane zostały artykuły wysłane do czasopism naukowych o dobrym współczynniku oddziaływania ( $\Sigma\text{IF}=29$ ). Załączone zgłoszenie patentowe dowodzi znajomości specyficznych form i procedur stosowanych w ochronie własności intelektualnej, a zaprezentowane rozwiązanie jest zdecydowanie konkurencyjne w stosunku do grafitu jak i LTO. Strona edytorska jest zgodna z wymaganiami stawianymi pracom doktorskim.

Chcę wyrazić moje uznanie dla wkładu pracy Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej w badaniach nad nowymi nanomateriałami węglowymi i kompozytowymi o ogromnym potencjale aplikacyjnym w ogniwach litowo-jonowych w charakterze materiału anodowego. Autorka wykazała się starannością w przeprowadzeniu systematycznych, żmudnych, niezwykle licznych pomiarów jak i dociekliwością w interpretacji uzyskanych wyników.

Stwierdzam, że spełnione są kryteria Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2016 poz.882 z późn. zm.) oraz art.179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 30 sierpnia 2018 r. poz. 1669) stawiane rozprawom doktorskim. Zatem składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej do dalszych etapów przewidzianych w przewodzie doktorskim.

Anne Dorota Oklejs

## **Wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej**

*p.t. Funkcjonalizowane aerożele węglowe ze źródeł odnawialnych jako materiały anodowe dla zrównoważonych technologii magazynowania energii w akumulatorach litowych (Li-ion)*

Stwierdzam, że praca doktorska Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej zasługuje na wyróżnienie i składam taki wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Uzasadnienie:

Praca zawiera kompletne rozwiązania dla nowych materiałów anodowych ogniw litowo-jonowych. Konkurencyjność zawiera się w wykorzystaniu odnawialnych, tanich i powszechnie dostępnych surowców. Sposób przeprowadzenia przemian termicznych prowadzony jest w niskiej dla tego typu produktów temperaturze. Wyeliminowano z całej procedury przygotowywania elektrod toksyczne związki PVDF i pirolidon, chroniąc środowisko na etapie produkcji i na etapie recyklingu. Kluczowym w pracy badawczej etapem był etap uzyskania odpowiednich nanostruktur porowatych ze skrobi, której budowa chemiczna nie sprzyja temu rozwiązaniu. Uzyskanie odpowiedniej porowatości wymagało zastosowania szczególnych procedur, optymalizacji wielu parametrów. Ambitny cel otrzymania materiałów konkurencyjnych w stosunku do stosowanych obecnie komercyjnie osiągnięto. Wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie z listy JCR o wysokim współczynniku oddziaływania (IF=29).

Pani Marcelina Kubicka ma w swym dorobku 12 prac o sumarycznym współczynniku oddziaływania IF= 80,583, dwie prace w języku polskim, zgłoszenie patentowe. Tylko część (1/3) tego dorobku została ujęta jako treść doktoratu. Doświadczenie badawcze i doświadczenie kierownika projektów pozwoliło na bardzo efektywne przeprowadzenie badań, których efektem są nowe materiały elektrodowe w postaci aerożeli węglowych o kontrolowanej porowatości. Nowe materiały przewyższają znacznie nie tylko stosowany komercyjnie grafit, którego zasoby są ograniczone, ale i materiał LTO.

Biorąc pod uwagę znaczenie przeprowadzonych badań dla urządzeń do magazynowania energii oraz wagi w nich udział Pani mgr inż. Marceliny Kubickiej, potwierdzony przez współautorów, zwracam się z wnioskiem o wyróżnienie doktoratu.

*Anna Lisowska-Oleksiak*