

Dr hab. Maciej Galiński
Zakład Chemii Fizycznej
Wydział Chemii i Elektrochemii Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Maciej.Galinski@put.poznan.pl

Poznań, dnia 25 listopada 2015r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pt „ Opracowanie technologii wytwarzania nanomateriałów funkcjonalnych do zastosowań w energetyce” przedstawionej przez mgr inż. Karolinę Wenelską

Podstawę rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Wenelskiej stanowi cykl 7 publikacji w czasopismach notowanych na liście Journal Scitation Reports (JCR). Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Ewa Mijowska, natomiast promotorem pomocniczym dr hab. Xuecheng Chen.

Ocena formalna

Na dorobek doktorantki składa się 8 publikacji opublikowanych w latach 2012-2015, 2 zgłoszenia patentowe, 4 prezentacje na konferencjach. Sumaryczny współczynnik oddziaływania Impact Factor dorobku naukowego doktorantki wynosi **30,211**, liczba cytowań wg Web Science: **41**, natomiast indeks Hirscha: **4**. Pani mgr Karolina Wenelska odbyła również miesięczny staż w Instytucie Kirchhoffa w Heidelbergu.

O znaczeniu podjętej przez doktorantkę tematyki badań, oprócz publikacji z wysokim IF, świadczy również fakt, iż otrzymała dofinansowania swoich badań przez Narodowe Centrum Nauki w konkursie Preludium 6, z czym wiąże się kierowaniem projektem naukowym.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani Karoliny Wedelskiej składa się z 14 stron opisu dorobku naukowego doktorantki oraz 7 prac naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach i) *Nanoscale Research Letters*, (2012, IF = 2,524), ii) *Journal Power Sources*, (2012, IF= 4,675), iii) *Chemistry – An Asian Journal*, (2013, IF = 3,935), iv) *International Journal of Hydrogen Energy*, (2013, IF = 2,930), v) *ACS Applied Materials&Interface* (2013, IF = 5,900), vi), *Energy* (2014, IF=4,159), vii) *Chemical Physics Letters*, (2015, IF = 1,991). Ponadto dysertacja zawiera oświadczenia współautorów o udziale w procesie badań i powstawania publikacji.

Formę spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych dopuszcza art. 13 „Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” sprawia to, że rola recenzenta sprowadza się do syntetycznej oceny badań opisanych w w/w pracach.

Na podstawie przedstawionych oświadczeń, zarówno doktorantki jak i współautorów, zauważyć można dominujący udział promotora pomocniczego w czterech z siedmiu załączonych publikacjach. Należy jednak podkreślić, że udział Pani Wenelskiej, w porównaniu z pozostałymi autorami, jest znaczący. W pozostałych trzech pracach (*International Journal of Hydrogen Energy*, *Energy*, oraz *Chemical Physics Letters*), a także w zgłoszeniu patentowym P.410351 udział doktorantki jest już dominujący i wynosi od 30 do 50%. W jednej z cyklu publikacji przedstawionych jako rozprawa doktorska Doktorantka jest autorem do korespondencji. W swoich oświadczeniach Pani Karolina Wenelska podkreślała swój wkład w opracowanie metodologii badań, wykonanie części badań dotyczących syntezy oraz charakterystyki strukturalnej i powierzchniowej wytwarzanych materiałów. Na tej podstawie należy sądzić, iż Doktorantka opanowała ten warsztat badawczy.

Ocena merytoryczna pracy

Celem pracy doktorskiej Pani Karoliny Wenelskiej było poszukiwanie metod wytwarzania materiałów dedykowanych urządzeniom do magazynowania energii. Badania obejmowały syntezę oraz charakterystykę strukturalną, powierzchniową i elektrochemiczną wytworzonych kompozytów węglowych. Tematyka badań realizowanych przez Doktorantkę dobrze wpisuje się w obecne trendy zainteresowań współczesnej nauki. Poszukiwanie nowych, coraz bardziej efektywnych i tanich rozwiązań technologicznych w zakresie

akumulacji energii oraz sposobów przetwarzania energii chemicznej na elektryczną jest obecnie jednym z intensywniej rozwijających się obszarów badań. Wspólnym elementem każdego urządzenia do magazynowania energii są materiały elektroaktywne oparte na węglu.

Na podstawie analizy artykułów naukowych wchodzących w skład niniejszej rozprawy, wyróżnić można trzy potencjalne obszary badań podjęte przez Doktorantkę. Wytworzone przez mgr inż. Karolinę Wenelską materiały elektrodowe zostały przetestowane w trzech układach: są to kondensatory elektrochemiczne, ogniwa litowo-jonowe oraz magazynowanie wodoru w materiałach węglowych. Każdy z tych obszarów badań wymaga innego rodzaju materiałów elektroaktywnych.

Synteza materiałów węglowych oraz badania związane z ich charakterystyką zaowocowały dwoma publikacjami w *Nanoscale Research Letters* (2012) oraz *Chemistry - An Asian Journal* (2013) Doktorantce udało się wytworzyć mezoporowaty węgiel na bazie sferycznych nanokompozytów krzemionkowych o powierzchni właściwej ok. $667 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ oraz porowatych sfer węglowych typu rdzeń/otoczka o powierzchniach właściwych od 530 do $1230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o różnych grubościach ścianek. Materiały te zostały scharakteryzowane oraz wykorzystane do wytworzenia elektrod dla kondensatorów podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC) opartych na elektrolicie wodnym – 1M kwasie siarkowym (VI). Przeprowadzono charakterystykę elektrochemiczną otrzymanych kondensatorów w zakresie 0–0,8 V. Wyznaczono pojemność właściwą materiałów elektrodowych: 59 oraz 120 Fg^{-1} . Otrzymany materiał elektrodowy wydaje się być na tyle interesujący, że autorzy złożyli wniosek o ochronę patentową wynalazku.

Trzy kolejne prace (*ACS Applied Materials&Interface* - 2013, *Journal Power Sources* – 2013 oraz *Chemical Physics Letters* – 2015) obejmowały wytworzenie materiałów węglowych dedykowanych ogniwom litowo-jonowym. Najciekawszym, moim zdaniem, otrzymanym rezultatem w/w prac było wytworzenie nanocząstek tlenku cyny w mezoporowatych sferach węglowych, ze względu na to, że kompozyty tego typu są intensywnie badane jako potencjalne materiały elektrodowe dla ogniw litowo-jonowych. Wstępnie wyniki, co prawda pokazują spadek pojemności właściwej ogniwa w badaniach cyklicznych, jednak kierunek obranych badań pokrywa się z trendem obserwowanym w najnowszych pracach naukowych.

Na należną uwagę zasługują również badania opublikowane w *ACS Applied Materials & Interface* (2013), w którym Doktorantka wraz z współautorami otrzymała kompozytowy materiał elektrodowy oparty na hierarchicznych strukturach sferycznych z SnO₂-SiO₂-C. Potencjalne zastosowania tego typu materiałów opartych na tlenkach i siarczkach wielu metali np. Fe, Co, Ni, Mo, V czy Ti wydają się być bardzo szerokie.

Ostatni obszar badań, który można wyróżnić w pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Wenelskiej, to synteza i modyfikacja powierzchni materiałów o zdolnościach sorpcyjnych wodoru. Doktorantka w dwóch współautorskich pracach opublikowanych w *International Journal of Hydrogen Energy* (2013) oraz *Energy* (2014), gdzie jej udział jest wiodący – 50%, opisała sorpcję wodoru na materiałach modyfikowanych palladem. Przeprowadzona modyfikacja przyczynia się do zwiększenia pojemności sorpcyjnej zarówno sfer węglowych jak i komercyjnych nanorurek węglowych.

Należy podkreślić szeroki zakres metod strukturalnych wykorzystanych w trakcie realizacji badań – obejmowały one takie techniki jak: SEM, TEM, TGA, XRD, badania powierzchni właściwej, sorpcję wodoru oraz badania elektrochemiczne otrzymanych materiałów.

Reasumując, efekty badań zaprezentowanych w załączonych artykułach naukowych, które zawierają sporo nowości naukowych i wskazują na znaczący wkład w rozwój rozwiązań konkretnych problemów naukowych.

Uzupełniając jednak powyższą ocenę, poniżej przedstawię uwagi krytyczne do przedłożonej dysertacji.

Uwagi krytyczne

1. Przewodnik po publikacjach zawiera krótki wstęp teoretyczny, który w bardzo syntetyczny sposób ma wprowadzić czytelnika w tematykę pracy. Niestety nie zawiera on żadnych pozycji literaturowych, które sankcjonowałyby informacje zawarte w tymże wstępie.
2. Największy niedosyt budzi „ubogi” przewodnik po artykułach naukowych stanowiących podstawę dysertacji. Pomijając wstęp teoretyczny i cel pracy, samo omówienie badań i przedstawienie wniosków mieści się na 5 stronach. Biorąc pod uwagę ilość artykułów naukowych oraz sporą ilość wykonanych badań

zaprezentowanych w załączonych pracach, w moim odczuciu jest to bardzo pobeżne omówienie. Jak wiadomo, w artykułach naukowych prezentuje się syntetyczne rezultaty, otrzymane na podstawie szerokiego spektrum badań, tj. badania wstępne, czy badania związane z optymalizacją procesów i tylko w niewielkiej części są one publikowane. Doktorantka miała tu okazję zaprezentowania wyników, których nie umieszczono w opublikowanych pracach, i które nie będą nigdy dostępne dla zainteresowanych opisywaną tematyką, ze względu na oszczędny sposób prezentacji.

3. Przewodnik po publikacjach napisany jest w sposób zrozumiały, jednak Doktorantka nie ustrzegła się kilku błędów językowych; wyjaśnienia, moim zdaniem, wymagają:

- a. zdanie sformułowane jako cel pracy: „Przewidziałam także badania ich właściwości elektrochemicznych oraz przydatności do magazynowania wodoru”
- b. w omówieniu wyników badań – (str. 10) - stwierdzenie by „materiał charakteryzował się rozwiniętymi parametrami tekstury porowatej” powinno być sformułowane w inny sposób: to nie parametr jest rozwinięty a raczej porowatość.
- c. Słowo „dekorowanie” w języku polskim odnosi się raczej do walorów estetycznych niż funkcjonalnych. Błąd ten jest wynikiem, jak sądzę, tłumaczenia bezpośrednio z języka angielskiego. Podobnie jak wyrażenie „... wśród znanych dróg magazynowania wodoru.....” i innych.

Pomimo, iż badania opublikowane zostały w recenzowanych czasopismach, czytając te prace natrafiłem na kilka aspektów, które Doktorantka powinna wyjaśnić:

4. Przygotowanie elektrod dla kondensatorów polegało na przygotowaniu mieszaniny materiałów węglowych z czernią acetylenową i polimerem, jednak nigdzie nie wyjaśniono jak dokładnie elektrody te były preparowane. Czy elektroda była w formie pastylki (sprasowanego materiału)?, Czy może naniesiona techniką wylewania na kolektor prądowy? Rodzi się przy okazji pytanie: Czy materiał elektrodowy był odporny na prasowanie i ściskanie?

W większości przypadków były to nanosfery węglowe puste o różnej porowatości, stąd pytanie: Czy istniała możliwość destrukcji ich struktury podczas przygotowywania elektrod?, jest jak sądzę uzasadnione.

5. W kondensatorach użyto tylko jednego elektrolitu: 1 M wodnego roztworu H_2SO_4 (VI). Czy w kontekście zwilżalności materiałów węglowych przez roztwory wodne był to wybór czymś uzasadniony?
6. We wszystkich badaniach elektrochemicznych nigdy nie wykorzystano analizy częstotliwościowej do charakterystyki kondensatorów czy ogniw Li-ion, chociaż aparat VMP3 (Biologic) jest wyposażony w odpowiedni analizator.
7. W artykule związanym z wytwarzaniem mezoporowatych sfer węglowych – *Nanoscale Research Letters* (2012), na Rys. 3 zaprezentowano dwa voltamperogramy dla kondensatora zbudowanego w oparciu o materiał węglowy. Dlaczego jeden z nich jest wykonany w zakresie -0,8V do +0,8V a drugi od 0 do 0,8V

Pomimo uwag krytycznych i przytoczonych wątpliwości stwierdzam, że rozprawa doktorska spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim zgodnie z art. 13 Ustawy z 14 marca 2003 roku „Ustawa o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (tekst jednolity: Dz.U. 2014 poz. 1852 z późniejszymi zmianami), w związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Karoliny Wenelskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Maciej Galiński

