

Prof. dr hab. inż. Tomasz Brylewski  
Katedra Fizykochemii i Modelowania Procesów  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 02.10.2023

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Rafała Letmanowskiego

pt:

### **"Zastosowanie reakcji hydrolizy alkoksylanów w wytwarzaniu materiałów elektroaktywnych z użyciem techniki zol-żel"**

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne  
Politechniki Warszawskiej

(pismo Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne z dnia 14.07.2023r.)

W roku 1875 Juliusz Verne w znanej powieści z gatunku fantastyki naukowej, zatytułowanej *"Tajemnicza wyspa"* zamieścił prorocze słowa: *"Woda jest węglem przyszłości. Energia jutra to woda, gdzie jej rozłożone elementy zapewnią w najbliższej przyszłości energię naszej planecie ..."*. Słowa te nabrały szczególnego znaczenia w dzisiejszych czasach, gdy powszechne wykorzystanie wodoru i tlenu jako nośników energii stało się koniecznością, ze względu na postępujące zmiany klimatyczne związane z nadmierną emisją gazów cieplarnianych. Idea ogniw paliwowych powstała 185 lat temu, ale dopiero obecnie stały się one obiektem szczególnego zainteresowania, gdyż dzięki nim możliwa jest produkcja czystej energii elektrycznej wprost z wodoru i tlenu. Z tego powodu na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci prowadzone były intensywnie badania o charakterze poznawczym i aplikacyjnym dla większości typów ogniw paliwowych, takich jak: AFC (ogniw alkalicznych), PAFC (ogniw z kwasem fosforowym), SOFC (ogniw stałotlenkowych), MCFC (ogniw ze stopionym węglanem), PEMFC (ogniw z membraną do wymiany protonów) czy DMFC (ogniw bezpośrednio zasilanych metanolem). Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów, PEMFC (*ang. Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), nazywane również ogniwami paliwowymi z elektrolitem polimerowym i określane akronimem PEFC (*ang.*

**Polymer Electrolyte Fuel Cell**), cieszą się ostatnio szczególnym zainteresowaniem, nie tylko z uwagi na olbrzymi potencjał aplikacyjny, wynikający z wysokiego poziomu zaawansowania technologicznego, ale również ze względów ekologicznych i ekonomicznych. Jest to specyficzny typ ogniw paliwowych, które z powodu kompaktowej budowy i relatywnie szerokiego zakresu parametrów pracy (temperatura od 70 do 100°C, ciśnienie w przedziale 0,1÷1,0 MPa), a także małej ilości wydzielanego ciepła, wyśmienicie nadają się jako źródło energii dla elektronicznych urządzeń mobilnych. Najbliższa przyszłość przyniesie także odpowiedź na pytanie, czy napęd elektryczny oparty na w/w ogniwach, pomimo ich niezbyt wysokiej sprawności (32-49%), zastąpi silniki spalinowe w przemyśle transportowym. W przeciwieństwie do konwencjonalnych akumulatorów, ogniwo typu PEMFC nie wymaga długiego czasu ładowania, a w dodatku wyróżnia się wysoką gęstością mocy (4-6,5 kW/m<sup>3</sup>). Samochody wodorowe wyposażone w tego rodzaju ogniwa charakteryzują się szybkim czasem rozruchu, bardzo dobrymi zdolnościami regulacji mocy, i co niezmiernie ważne, brakiem konieczności spalania paliwa podczas postoju, co w sumie przekłada się na około 25-krotnie niższą emisję zanieczyszczeń w porównaniu do silników spalinowych.

Należy także nadmienić, że ciągły rozwój rynku ogniw paliwowych typu PEMFC z membraną do wymiany protonów idzie w parze z rozwojem technologii power-to-gas (P-to-G lub P2G), której idea sprowadza się do przekształcenia energii elektrycznej, wytwarzanej przez mniej stabilne źródła energii odnawialnej w okresach jej dostępności, w inne formy energii, jak np.: wytwarzanie wodoru lub metanu. Dzięki takiemu podejściu istnieje możliwość zagospodarowania nadwyżek energii pochodzącej z OZE i elektrowni jądrowych.

Kluczowym elementem we wszystkich rozwiązaniach konstrukcyjnych ogniw paliwowych typu PEM jest cienka polimerowa membrana jonoprzewodząca, w której nośnikami ładunku elektrycznego są protony, będące produktem w reakcji anodowej oraz substratem w reakcji katodowej. Na chwilę obecną standardowym materiałem służącym do wyrobu membran jest produkt o nazwie Nafion, wytwarzany nieprzerwanie od roku 1960 przez firmę DuPont. Surowcem wyjściowym stosowanym w produkcji Nafionu jest polietylen, z którego po odpowiedniej modyfikacji uzyskuje się odporny chemicznie i wytrzymały mechanicznie produkt w postaci szkieletu hydrofobowego z bocznymi łańcuchami i zakończonymi obszarami hydrofilowymi, w otoczeniu których gromadzi się woda. Jej obecność ma bezpośredni związek z transportem ładunku w postaci protonów. Czasami do produkcji membran stosowane są także innego rodzaju polimery, będące pochodnymi benzimidazolu lub sulfonowanego polieteroeteroketonu i wykazujące zbliżone właściwości elektrochemiczne do Nafionu.

Niezmierzalną ważną rolę w zapewnieniu prawidłowej pracy ogniwa paliwowego typu PEMFC odgrywają reakcje elektrodowe, zachodzące na tzw. granicy trzech faz, tj. jonoprzewodzącego elektrolitu (jonomeru), elektronoprzewodzących nanocząsteczek katalizatora oraz fazy reagentów dostarczonych poprzez warstwę dyfuzyjną, którą stanowi węgiel i politetrafluoroetylen (Teflon). W celu obniżenia polaryzacji aktywacyjnej, a co za tym idzie, podwyższenia wydajności pracy ogniwa PEMFC, stosuje się katalizatory, które, oprócz odpowiedniego przewodnictwa elektrycznego, muszą odznaczać się podwyższoną odpornością na korozję. Na chwilę obecną materiałem spełniającym te wymagania jest platyna w przypadku reakcji anodowych oraz stop w układzie Pt-Ru dla reakcji katodowych. Metale te zazwyczaj osadzone są na cząsteczkach węgla w formie małych i rozproszonych aglomeratów, dzięki czemu może zachodzić swobodny transport elektronów oraz protonów w układzie anoda/elektrolit/katoda.

Pomimo licznych udoskonaleń, ogniwa paliwowe typu PEMFC nie zostały jak dotąd w pełni dopracowane, a ich główną wadą jest starzenie się postępujące wraz z upływem czasu eksploatacji, co w konsekwencji prowadzi do spadku ich wydajności elektrochemicznej. Spowodowane jest to z jednej strony gromadzeniem się znacznej ilości wody, która, nie mogąc dostatecznie szybko wyparować z ogniwa, zalega w nim, powodując jego uszkodzenie, a z drugiej strony - niską odpornością katalizatora platynowego na zatrucie tlenkiem węgla(II) i siarką, które występują jako typowe zanieczyszczenia wodoru i metanu.

Wady te nie przyćmiewają jednak niewątpliwych zalet ogniwa PEMFC oraz nie niweczą nadziei na ich powszechne wykorzystanie w przyszłości. Jednakże, aby tego rodzaju ogniwa mogły być stosowane na szerszą skalę z możliwością zasilania ich nie tylko paliwem wodorowym pochodzącym z elektrolizy wody, ale także wodorem wytwarzanym *in situ* z gazu ziemnego w zewnętrznym reformerze, konieczne jest dokonanie licznych udoskonaleń, które pozwolą opracować nową generację ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów cechującą się rozszerzonym temperaturowym zakresem pracy.

Znaczny postęp w zakresie wytwarzania nowych materiałów elektrolitowych dla ogniwa typu PEMFC osiągnęli Japończycy we współpracy z Amerykanami, opracowując stały amorficzny elektrolit nieorganiczny w układzie  $P_2O_5-TiO_2-SiO_2$ , który pomimo relatywnie niskiego stopnia hydratacji, wykazuje zadawalające przewodnictwo protonowe w temperaturach sięgających  $200^\circ C$ . Aby taki materiał mógł jednak konkurować z nowymi materiałami polimerowymi typu PEEK (polibenzimidazole), konieczne jest, by wykazywał on wyższe jonowe przewodnictwo elektryczne oraz odpowiednią wytrzymałość mechaniczną.

Osiągnięcia w zakresie poprawy właściwości elektrochemicznych materiałów elektrodowych dla tego rodzaju ogniw paliwowych sprowadzają się między innymi do zastąpienia części platyny metalami ziem rzadkich, np. gadolinem, itrem czy terbem. Dla przykładu, elektroda będąca stopem platyny z iterbem, pomimo wciąż zbyt wysokich kosztów wytworzenia, uzyskała 2-krotne wyższą zdolność redukcji tlenu. Alternatywą dla drogich materiałów elektrodowych wydaje grafen, ze względu na jego ekstremalnie wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne, doskonałą wytrzymałość mechaniczną i elastyczność, a także szereg innych unikalnych właściwości fizykochemicznych. Dzięki tym właściwościom grafen jest obecnie uznawany za jeden z najbardziej przyszłościowych materiałów. Również nie mniejsze perspektywy zastosowań rysują się w przypadku tlenku grafenu, stanowiącego formę utlenionego grafenu. Do jego przestrzeni węglowej zazwyczaj dołączane są tlenowe grupy funkcyjne, co stwarza wręcz nieograniczone możliwości w zakresie jego funkcjonalizacji powierzchniowej. Ciekawostką niech pozostanie fakt, że materiał ten nie przepuszcza gazów, ale pozwala na przenikanie wody. Na chwilę obecną brak jest jednak doniesień literaturowych na temat zastosowania tlenku grafenu do wytwarzania materiałów do konstrukcji ogniw paliwowych typu PEMFC.

Zatem dalszy postęp technologiczny w zakresie wytwarzania innowacyjnych materiałów elektrolitowych i elektrodowych uwarunkowany jest z jednej strony koniecznością modyfikacji aktualnie badanych amorficznych elektrolitów jonowymiennych o kontrolowanej strukturze porów, gwarantujących poprawę właściwości mechanicznych i przewodzenia jonów protonowych w podwyższonych temperaturach sięgających 200°C, a z drugiej – potrzebą wytworzenia nowego elektroaktywnego materiału elektrodowego na bazie modyfikowanego tlenku grafenu, kompatybilnego pod względem właściwości fizykochemicznych z materiałem fosforanowo-krzemianowym.

W wyżej nakreślonym kontekście problemy badawcze, które przedstawiono w dysertacji doktorskiej mgr inż. Rafała Letmanowskiego, zatytułowanej "*Zastosowanie reakcji hydrolizy alkoksylanów w wytwarzaniu materiałów elektroaktywnych z użyciem techniki zol-żel*", ujęte zostały w sposób adekwatny.

Realizacja wyznaczonych celów była możliwa dzięki podjęciu przez Doktoranta badań nad modyfikacją chemiczną i mikrostrukturalną elektrolitów opartych na amorficznych materiałach fosforanowo-krzemianowych, wykazujących dostatecznie wysokie przewodnictwo protonowe. Do wytworzenia tego materiału została wykorzystana, znana z licznych zalet, metoda zol-żel, w której użyte zostały odpowiednie prekursory alkoholowe. Z kolei dalszą poprawę właściwości mechanicznych i elektrycznych stabilnego bazowego produktu opartego

o sieć fosforanowo-krzemianową w stosunku molowym  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{P}_2\text{O}_5$  Autor uzyskał wprowadzając do badanego układu dodatki polimerowe typu PEO lub PVA oraz dwutlenek tytanu w postaci krystalicznej lub amorficznej. Weryfikację funkcjonalności opracowanych przez siebie materiałów elektrolitowych Doktorant dokonał na podstawie testów elektrochemicznych w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  w specjalnie do tego celu skonstruowanym ogniwie wodorowym. Dążąc do uzyskania jak najlepszych parametrów elektrochemicznych badanych w pracy elektrolitów, a zwłaszcza ich właściwości jonowymiennych, Doktorant podjął próbę wprowadzenia do sieci amorficznego materiału związków na bazie cezu i uranu, które miały spełniać funkcję prekursora szybkich ścieżek ułatwiających transport jonów protonowych. Do syntezy tych materiałów oprócz metody zol-żel została wykorzystana także metoda mechanosyntezy.

Kolejnym niezmiernie ważnym etapem pracy doktorskiej było zastosowanie metody zol-żel do chemicznej modyfikacji tlenku grafenu z zamiarem wytworzenia z niego funkcjonalnego materiału elektroaktywnego, który potencjalnie mógłby być wykorzystany do wytwarzania materiału elektrodowego dla ogniw paliwowych typu PEMFC z membraną do wymiany protonów na bazie amorficznego materiału fosforanowo-krzemianowego.

Zdaniem recenzenta, tematyka niniejszej pracy jest niezmiernie ważna z uwagi na jej wysoki potencjał aplikacyjny, a przy tym wpisuje się ona w nurt interdyscyplinarnych badań z zakresu nauk chemicznych i inżynierii materiałowej realizowanej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Na podkreślenie zasługuje także strona metodologiczna pracy, albowiem w trakcie jej realizacji dołożono wszelkich starań, aby uzyskać najwyższej jakości wyniki eksperymentalne, mając między innymi na uwadze wysoką dokładność i powtarzalność pomiarów. Praca ta jest owocem kilkuletniej współpracy jej Autora z promotorami w osobach dr hab. inż. Macieja Siekierskiego oraz dr hab. inż. Agnieszki Jastrzębskiej, prof. PW zatrudnionych na Politechnice Warszawskiej. Dr inż. Maja Mroczkowska-Szerszeń z tej Uczelni pełniła natomiast w tym przewodzie doktorskim rolę promotora pomocniczego.

Autor przedstawił ambitny cel pracy, a mianowicie przyjął założenie, iż poprzez odpowiedni dobór stężenia komponentów oraz warunków procesu zol-żel (temperatura, pH), możliwe jest wytworzenie materiałów elektroaktywnych w postaci odpowiednio zmodyfikowanych chemicznie i morfologicznie elektrolitów jonowymiennych na bazie amorficznych materiałów fosforanowo-krzemianowych, w tym także elektrod, w których osnową jest powierzchniowo funkcjonalizowany tlenek grafenu.

Aby osiągnąć założone cele pracy Rafał Letmanowski w sposób racjonalny sformułował plan badawczy, którego realizacja wymagała od Niego wiedzy z różnych dyscyplin naukowych,

począwszy od nauki o procesach ceramicznych, poprzez chemię koloidów, a na fizyce ciała stałego kończąc. Ponadto Autor musiał posiadać duże doświadczenie w zakresie charakteryzowania właściwości fizykochemicznych w/w materiałów przy użyciu szerokiej gamy technik badawczych, takich jak: skaningowa mikroskopia elektronowa w połączeniu ze spektroskopią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM-EDS), dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia FTIR i ramanowska. Ponadto musiał On wykazać się umiejętnościami w zakresie badania parametrów mechanicznych, powierzchniowych i termicznych, wykorzystując do tego celu pomiary ciągłej fali (CWT) i potencjału zeta, rozkładu wielkości porów czy kalorymetrię. Uzupełnieniem tak bogatego wachlarza technik badawczych były także pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz liczb przenoszenia jonów przy użyciu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. W mojej ocenie przyjęte przez Doktoranta kluczowe założenia pracy doktorskiej były w pełni uzasadnione, zaś podstawowe cele zostały sformułowane poprawnie.

W ramach tematu pracy doktorskiej pt. :"*Zastosowanie reakcji hydrolizy alkoksylanów w wytwarzaniu materiałów elektroaktywnych z użyciem techniki zol-żel*" Autor załączył pięć artykułów naukowych prezentując w nich oryginalne wyniki badań, które zostały opublikowane w wiodących specjalistycznych czasopismach naukowych o wysokich wskaźnikach bibliometrycznych, takich jak: *Electrochimica Acta* (IF=7,336; 100 pkt MNiSW), *Materials (Basel)* (IF 4,042; 140 pkt MNiSW), *Materials (Basel)* (IF 4,042; 140 pkt MNiSW), *Applied Surface Science* (IF 7,392; 140 pkt MNiSW) oraz *Journal of Alloys and Compounds* (IF=6,371; 140 pkt MNiSW). Na podkreślenie zasługuje fakt, że pod względem tematycznym wieloautorskie prace stanowią zwartą całość i w pełni korespondują z zaproponowanym tytułem rozprawy doktorskiej.

Autor dołączył również opracowanie stanowiące rodzaj przewodnika po pracy, którego założeniem było wprowadzenie czytelnika w tematykę Jego zainteresowań badawczych. W znacznym stopniu ułatwiło to zapoznanie się z celami pracy i zakresem zaplanowanych badań oraz uzyskanymi przez Niego najważniejszymi wynikami eksperymentalnymi, które zostały streszczone na podstawie zbioru pięciu załączonych oryginalnych prac badawczych. Przed omówieniem tych wyników badań Doktorant przedstawił krótkie 11-sto stronicowe kompendium wiedzy na temat aktualnych trendów w zakresie wytwarzania polimerycznych materiałów nieorganicznych, słusznie uwypuklając wszechstronność techniki zol-żel w otrzymywaniu materiałów o unikalnych właściwościach fizykochemicznych. Na wybranych przykładach materiałów tlenkowych została wyjaśniona istota metody zol-żel, w trakcie której w wyniku reakcji hydrolizy i polikondensacji zachodzi przemiana roztworu w zol, a następnie

w amorficzny żel. Doktorant scharakteryzował również rolę poszczególnych składników, które biorą udział w procesie zol-żel, wskazując przy tym na czynniki technologiczne wpływające na morfologię materiałów, w kontekście możliwości przebiegu syntezy w temperaturach dużo niższych niż typowe reakcje w stanie stałym. W dalszej części tego kompendium zostały omówione dosyć pobieżnie problemy związane z eksploatacją ogniw paliwowych typu PFMFC, zwłaszcza w kontekście warunków ich pracy. Pozostałe części rozprawy doktorskiej zawierają: dwa streszczenia zredagowane zarówno w języku polskim jak i angielskim, wykaz osiągnięć naukowo-badawczych Doktoranta, podsumowanie najważniejszych wniosków wpływających z tych prac, zaś na końcu tej części opracowania przytoczonych zostało 105 aktualnych i skrupulatnie wyselekcjonowanych pozycji literaturowych. Uzupełnieniem tego przewodnika jest załącznik w postaci podpisanych oświadczeń współautorów o ich wkładzie w powstanie poszczególnych prac.

Uważam, że praca mogła zostać bardziej dopracowana pod względem językowym. Tekst nie jest łatwy w odbiorze, gdyż w wielu miejscach ciąg myślowy urywa się. Z kolei strona edytorska i graficzna pracy nie budzą większych zastrzeżeń. Zdaniem recenzenta pewien niedosyt budzić może brak szerszej dyskusji uzyskanych wyników badań w ujęciu całościowym, jak również brak próby ich uporządkowania w zestawieniu tabelarycznym, a także brak porównania z dotychczasowymi osiągnięciami w zakresie technologii wytwarzania jonoselektywnych materiałów elektrolitowych dla ogniw typu PEMFC.

Poniżej zostaną pokrótce omówione najważniejsze wyniki naukowe zawarte w następujących publikacjach wieloautorskich:

- [1] M. Mroczkowska-Szerszeń, M. Siekierski, R. Letmanowski, D. Zabost, M. Piszcz, G. Żukowska, E. Sasim, W. Wieczorek, M. Dudek, M. Struzik, *Synthesis and preparation of proton conducting polyvinyl alcohol and TiO<sub>2</sub>-doped inorganic glasses for hydrogen fuel cell applications*, *Electrochimica Acta* 104 (2013) 487-495.
- [2] M. Siekierski, M. Mroczkowska-Szerszeń, R. Letmanowski, D. Zabost, M. Piszcz, L. Dudek, M. Struzik, M. Winkowska-Struzik, R. Cicha-Szot, M. Dudek, *Ionic Transport Properties of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> Glassy Protonic Composites Doped with Polymer and Inorganic Titanium-based Fillers*, *Materials (Basel)* 16 (2020) 3004.
- [3] K. Majewska, M. Mroczkowska-Szerszeń, R. Letmanowski, P. Ryś, W. Pudełko, M. Dudek, A. Zalewska, N. Obarski, L. Dudek, M. Piszcz, G.Z. Żukowska, M. Siekierski, *Structural and Charge Transport Properties of Composites of phosphate-silicate protonic Glass with Uranyl Hydroxy-Phosphate and Hydroxy-Arsenate Obtained by Mechano-Chemical Synthesis Undergoing Hydration Changes*, *Materials (Basel)* 16 (2023) 267.

- [4] A.M. Jastrzębska, J. Karcz, R. Letmanowski, D. Zabost, E. Ciecierska, J. Zdunek, E. Karwowska, M. Siekierski, A. Olszyna, A. Kunicki, *Synthesis of the RGO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements*, Applied Surface Science 362 (2016) 577-594.
- [5] A.M. Jastrzębska, J. Karcz, R. Letmanowski, D. Zabost, E. Ciecierska, M. Siekierski, A. Olszyna, *Synthesis of the RGO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite flakes and characterization of their unique electrostatic properties using zeta potential measurements*, Journal of Alloys and Compounds 679 (2016) 470-484.

W publikacji [1] szczegółowo przedstawiono procedurę wytwarzania szklistych membran na osnowie szkielek fosforanowo-krzemianowych, które poddano modyfikacji z dodatkiem domieszki polimeru alkoholu poliwinylowego (PVA) oraz dwutlenku tytanu wprowadzonego do bazowego materiału w postaci prekursora metaloorganicznego lub nanoproszku. Do wytwarzania tych materiałów Doktorant zastosował metodę zol-żel, uprzednio optymalizując warunki przebiegu hydrolizy i polikondensacji w celu wytworzenia materiału amorficznego o odpowiednim składzie fazowym i chemicznym oraz pożądanej morfologii. W celu oceny stopnia przereagowania substratów w otrzymanych produktach pośrednich, a także sprawowania kontroli nad procesem kondycjonowania produktów finalnych, polegającego na określeniu w nich zawartości wody związanej, Pan Rafał Letmanowski użył dwóch technik badawczych, a mianowicie spektroskopię fourierowską w podczerwieni FTIR i spektroskopię Ramana. Badania te potwierdzają właściwie dobrany zakres optymalizacji procesu zol-żel oraz kondycjonowania. Na podstawie przeprowadzonych stałoprądowych pomiarów przewodnictwa elektrycznego przy użyciu techniki EIS membran w cyklu ich grzania i chłodzenia Doktorant stwierdził pogorszenie ich przewodnictwa jonowego po zabiegu ich modyfikacji w/w dodatkami. Podczas gdy wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, a także stabilność chemiczna względem wody uległa poprawie, przypuszczalnie z powodu istnienia w badanych próbkach silnych ugrupowań typu P-O-Ti. Szczegółowa analiza wyników pomiarów DTA i DSC oraz pomiarów przewodnictwa jonowego w badanych próbkach ujawniła ścisłą korelację pomiędzy temperaturą przebiegu przemiany endotermicznej a wartością temperatury przejścia typu porządek-nieporządek ( $T_D$ ), określonej na podstawie znajomości zmian entropii i entalpii aktywacji procesu migracji jonów z wykorzystaniem reguły stosowalności Meyera-Neldela. Istotnym osiągnięciem Doktoranta były badania przydatności nowo opracowanych amorficznych membran protonowych w ogniwach paliwowych zasilanych wodorem. Membrany te cechowały się czasową stabilnością OCV w zakresie temperatur 50÷120°C i wykazały wzrost gęstości prądu i mocy wraz z temperaturą.



Podkreślić należy, że mimo iż testowanie ogniwa wodorowego przeprowadzone zostało w niższych temperaturach, ze względu na konieczność użycia komercyjnie dostępnych elektrod stosowanych w ogniach paliwowych typu PEMFC, uzyskane parametry wydajności pracy były wyższe od tych, które znaleźć można w literaturze przedmiotu.

W kolejnej pracy [2] skupiono się na próbie określenia wpływu porowatości amorficznych elektrolitów protonowych o składzie  $(P_2O_5)_x(SiO_2)_y$ , gdzie  $x/y$  wynosi  $3/7$ , na ich właściwości elektryczne. Zróżnicowaną porowatość badanych próbek Doktorant uzyskał wprowadzając do szkła referencyjnego modyfikatory w postaci dodatków polimerowych typu poli(tlenek etylenu) (PEO) i poli(alkohol winylowy) (PVA) oraz wypełniacza na bazie dwutlenku tytanu. Opierając się na wynikach pomiaru stałoprądowego i zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego dla w/w próbek o zróżnicowanej morfologii, oraz korzystając z modelu Jonschera, Autor jednoznacznie potwierdził, że transport jonów protonowych w tego typu materiałach odbywa się zarówno we wnętrzu, jak i na ich powierzchni. W artykule zamieszczone zostały także informacje dotyczące liczb przenoszenia jonów, uzyskane na podstawie pomiarów EMF dwóch ogniw:  $H_2(I), Pt/C|30P_2O_5-70SiO_2 + 0.5\% PVA|Pt/C H_2(II)$  i  $H_2(I), Pt/C|30P_2O_5-70SiO_2 + 0.5\% PVA + 5\% TiO_2 (TEOT)|Pt/C H_2(II)$ , które przyjmowały wartości od 0,93 do 0,95 w zakresie temperatur  $50 \div 120^\circ C$ . Dane te wskazują na dominujący udział składowej jonowej w przewodnictwie elektrycznym badanych próbek. W przedmiotowej pracy Doktorant zamieścił także wartości modułu Younga oraz współczynnika Poissona, które potwierdzają pozytywny wpływ w/w dodatków na właściwości mechaniczne amorficznej matrycy.

Szczególnie duże nadzieje na poprawę właściwości transportowych dotyczących badanych membran amorficznych w układach  $P_2O_5-SiO_2$ -polimer- $TiO_2$  Doktorant wiązał z wprowadzeniem do nich dodatków w postaci wodorosiarczanu cezu oraz fosforanu i arsenianu uranu w szerokim zakresie składów. W/w sole mogą stanowić prekursorsy szybkich ścieżek przewodzenia jonów protonowych za sprawą tworzenia się w materiale kompozytowym warstw polimerycznych, np. postaci  $(UO_2PO_4)_n$ , oddzielonych dwuwarstwowymi strukturami cząsteczek wody, w których co czwarta z nich jest protonowana, tworząc ugrupowanie  $H_3O^+$ . Do syntezy bazowego materiału amorficznego z dodatkami Doktorant użył metody zol-żel, zaś wprowadzenie w/w soli odbywało się na drodze mechanochemicznej syntezy. Otrzymane materiały kompozytowe zostały scharakteryzowane pod względem właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych oraz transportowych przy użyciu adekwatnych metod badawczych, zaś wyniki tych badań zostały szczegółowo omówione w publikacji [3]. Pierwszy wniosek, ważny z technologicznego punktu widzenia, jaki sformułowany został w tej pracy opierał się na fakcie,

że obróbka mechanochemiczna, zarówno materiału bazowego, jak i kompozytów, istotnie wpływała na właściwości fizykochemiczne tych materiałów, chociaż nie w każdym przypadku z pozytywnym skutkiem. Doktorant dowiódł, że niemodyfikowany amorficzny materiał z osnową fosforanowo-krzemianową, uzyskany po dodatkowym zabiegu mielenia wysokoenergetycznego, wykazuje o rząd wielkości wyższe przewodnictwo elektryczne w zakresie 100÷130°C w porównaniu do jego odpowiednika, otrzymanego wyłącznie po procesie zol-żel. Z kolei, w przypadku materiałów kompozytowych zawierających od 10 do 20% wag. dodatków w postaci soli cezu i uranu, Autor zaobserwował pogorszenie właściwości transportowych wskutek niekorzystnych zmian strukturalnych zachodzących w badanych próbkach podczas obróbki mechanochemicznej i termicznej. Interesującym wnioskiem wpływającym z tych badań jest fakt poprawy właściwości funkcjonalnych, a zwłaszcza stabilności termicznej kompozytów zawierających w składzie 60 i 82% wag. wodorofosforanu uranylu.

W dwóch ostatnich pracach [4] i [5], mających wysoki poziom cytowań (Impact Factor), przedstawione zostały wyniki pionierskich badań w zakresie otrzymywania i charakterystyki strukturalnej nanokompozytów typu rdzeń/powłoka (*ang.* core/shell) w układach RGO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i RGO/TiO<sub>2</sub>, które niewątpliwie stanowią istotny krok na drodze do wytworzenia nowego elektroaktywnego materiału elektrodowego na bazie modyfikowanego tlenku grafenu (RGO). W pracach tych podano gotowy przepis na otrzymywanie tego typu materiałów, zwracając przy tym uwagę na rolę jaką odgrywa modyfikacja właściwości elektrostatycznych nanocząstek tlenku glinu [4] i dwutlenku tytanu [5] poprzez ich osadzanie *in situ* na powierzchni zredukowanego tlenku grafenu. Do syntezy w/w nanokompozytów została opracowana innowacyjna, uproszczona metoda zol-żel, w której następuje rozkład termiczny prekursora organicznego (produktu pośredniego). Obserwacje morfologiczne, w powiązaniu z badaniami strukturalnymi przy użyciu adekwatnych metod badawczych, ujawniły formowanie się kulistych, amorficznych nanocząstek fazy  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które za pośrednictwem wiązań kowalencyjnych pokrywają powierzchnię płatków RGO w układzie RGO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z kolei w układzie RGO/TiO<sub>2</sub> zidentyfikowano heksagonalne nanokryształy anatazu kowalencyjnie związane z powierzchnią RGO. Jedną z ważnych konsekwencji obecności w/w nanocząstek nieorganicznych na powierzchni tlenku grafenu jest dalszy wzrost jego powierzchni właściwej, co jest niezmiernie istotne z punktu widzenia szeregu wymagań stawianych materiałom elektrodowym o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym.

Pomimo że przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki badań zostały już merytorycznie ocenione przez recenzentów w trakcie ich publikowania, jako recenzent czuję

się zobligowany do poruszenia kilku kwestii polemicznych, do których Autor będzie miał możliwość ustosunkować podczas publicznej obrony:

1. Brak sprecyzowania głównych tez rozprawy. Choć jest to podejście dość często spotykane, to jednak należy zauważyć, że rozprawy, w których zostały sformułowane tezy naukowe bardziej uwypuklają osiągnięcia naukowe Autora.
2. Brak krytycznego podsumowania części literaturowej, z którego jasno wynikałby cel pracy oraz zakres zaproponowanych badań.
3. Brak przykładowych mikrofotografii SEM oraz map rozkładu pierwiastków wyznaczonych metodą EDS dla amorficznych materiałów fosforanowo-krzemianowych poddanych modyfikacji chemicznej, które jednoznacznie potwierdzałyby możliwość otrzymywania metodą zol-żel materiałów o określonej mikrostrukturze.
4. Jakie są propozycje dotyczące dalszej modyfikacji materiałów fosforanowo-krzemianowych w celu uzyskania wzrostu przewodnictwa jonowego? Z najnowszych danych literaturowych wynika, że przewodnictwo elektryczne dla tego rodzaju materiałów, jakie otrzymywał Doktorant metodą zol-żel, wynosi  $10^{-3}$  S/cm, podczas gdy dla ogniw paliwowych PEMFC z membraną Nafion wartość ta plasuje się na poziomie ok.  $10^{-1}$  S/cm.
5. W celu uzyskania szczegółowych informacji dotyczących dominującego nośnika ładunku oraz mechanizmu przewodnictwa należałoby przeprowadzić pomiary konduktancji materiałów w funkcji temperatury i ciśnienia parcjalego pary wodnej, a także tlenu deuteru ( $D_2O$ ), czyli z wykorzystaniem tzw. efektu izotopowego, który polega na tym, że przewodność protonowa materiału zależy od masy izotopu wodoru transportowanego w materiale. Takie badania można wykonać w Instytucie Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej na Politechnice Gdańskiej.
6. W rozprawie nie zamieszczono w skrótovej formie wniosków podsumowujących, w których zawarte byłyby wszystkie najważniejsze osiągnięcia tej pracy. Zdaniem recenzenta jest to istotne niedociągnięcie.

Podsumowując zamieszczone wyżej uwagi stwierdzam, że założony cel pracy doktorskiej został osiągnięty. Przedstawiona do recenzji dysertacja doktorska wywarła na mnie pozytywne wrażenie z dwóch zasadniczych powodów. Po pierwsze, poruszana w pracy tematyka jest niezwykle aktualna, a po drugie, Doktorant podszedł do badań w sposób kompleksowy, gdyż rozpoczął od optymalizacji warunków syntezy próbek przy użyciu techniki zol-żel, dokonując przy tym doboru odpowiednich dodatków do materiałów bazowych, następnie otrzymał

tworzywa elektroaktywne, mogące znaleźć zastosowanie w technologii ogniw paliwowych typu PEMFC, a na koniec dokonał charakterystyki tych materiałów, korzystając z adekwatnych metod badawczych.

Do głównych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej Pana Rafała Letmanowskiego należy zaliczyć:

1. Opracowanie metody wytwarzania nowatorskich materiałów elektroaktywnych na bazie szkieł fosforanowo-krzemianowych zdolnych do przewodzenia jonów protonowych.

2. Zoptymalizowanie warunków przebiegu procesu zol-żel oraz mechanosyntezy, z zamiarem przeprowadzenia modyfikacji chemicznej i morfologicznej amorficznych materiałów fosforanowo-krzemianowych oraz tlenku grafenu, w celu poszerzenia zakresu ich funkcjonalności.

3. Przeprowadzenie kompleksowej charakterystyki fizykochemicznej otrzymanych materiałów funkcjonalnych.

4. Przetestowanie otrzymanych materiałów elektrolitowych w pracującym ogniwie paliwowym typu PEMFC.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pana mgra inż. Rafała Letmanowskiego jest wartościowym, oryginalnym opracowaniem naukowym zawierającym znaczny element nowości. Wymienione powyżej uwagi polemiczne i pytania absolutnie nie umniejszają mojej pozytywnej opinii o recenzowanej pracy. Obszerny materiał eksperymentalny, uzyskany w toku badań, został poddany przez Autora wnikliwej analizie. Poprawnie dobrana została metodyka badawcza, a sposób opracowania wyników wskazuje, że Doktorant sprawnie porusza się w swojej tematyce badawczej. Warto podkreślić, że Doktorant realizując część eksperymentalną pracy wykazał się zarówno umiejętnościami technologa, jak i zdolnościami chemika eksperymentatora, biegle posługującego się różnymi technikami doświadczalnymi z pogranicza inżynierii materiałowej i chemii.

Oprócz znaczącego dorobku publikacyjnego, obejmującego 5 artykułów naukowych z listy filadelfijskiej, Doktorant może poszczycić się także pokazną aktywnością w zakresie popularyzowania swoich osiągnięć badawczych, na które składają prezentacje ustne oraz posterowe na wielu konferencjach krajowych i międzynarodowych. Sumaryczna liczba tych wystąpień wynosi 23. Ponadto aktywnie uczestniczył On w realizacji 8 projektów badawczych. Na szczególną uwagę zasługują odbyte przez Doktoranta kursy i szkolenia, a także zdobyte nagrody.

Reasumując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra inż. Rafała Letmanowskiego, pt. *"Zastosowanie reakcji hydrolizy alkoksylanów w wytwarzaniu materiałów elektroaktywnych z*

*użyciem techniki zol-żel*", spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim, które zostały ujęte w art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule i naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (Dz. U. z 2017 r., poz. 1789) oraz art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. przepisy wprowadzające ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2018 r. poz. 1669) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie jego Autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego.