



UNIWERSYTET
WARSZAWSKI

Wydział Chemii



Warszawa, 4.11.2024 r.

dr hab. Zbigniew Rogulski, prof. ucz.

Wydział Chemii

Uniwersytetu Warszawskiego

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr inż. Anety Zofii Majcher pt.:

„Stałe i żelowe elektrolity zawierające receptory anionów i kationów”

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska wykonana została w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Aldony Zalewskiej, prof. ucz. Praca napisana w tradycyjnej formie opisowej, prezentująca aspekty związane z oceną właściwości fizykochemicznych dwóch grup modyfikowanych elektrolitów polimerowych mogących zostać wykorzystanych w ogniwach litowo-jonowych opartych na kopolimerze poli(fluorku winilidenu z heksafluoropropylenem) oraz poli(tlenku etylenu).

Aspekt tematyczny pracy

Rozwój technologii wytwarzania ogniw litowo-jonowych otworzył nowe możliwości ich powszechnego zastosowania, w szczególności do zasilania urządzeń elektrycznych, elektronicznych oraz samochodów elektrycznych i hybrydowych. Rosnące oczekiwania konsumentów w zakresie wydajności, obniżenia kosztów wytwarzania oraz wydłużenia czasu eksploatacji ogniw litowo-jonowych spowodowały wzrost liczby badań w zakresie opracowania nowych lub modyfikacji istniejących materiałów stosowanych do wytwarzania ogniw litowo-jonowych. Jednym z elementów składowych ogniw litowo-jonowych są elektrolity, w szczególności żelowe i stałe. Prowadzone prace badawcze oraz rozwojowe koncentrują się na

poprawie przewodności jonowej, stabilności chemicznej przy zapewnieniu integracji z nowymi materiałami elektrodowymi. W konsekwencji zastosowanie innowacyjnych elektrolitów powinno przyczynić się do wdrożenia do produkcji bezpieczniejszych i bardziej wydajnych ogniw, w szczególności w układach ze stałym elektrolitem.

Tematyka podjętych w ramach realizacji pracy doktorskiej badań jest niezwykle aktualna i nowatorska, odpowiadająca na wzrastające zapotrzebowanie w zakresie rozwoju zmodyfikowanych typów ogniw litowo-jonowych.

Aspekty formalne pracy

Rozprawa doktorska została napisana w klasycznym układzie. Podział pracy jest typowy i zrównoważony w swojej objętości. Rozprawa została przedstawiona na 289 stronach, składa się z 6 głównych rozdziałów i została opatrzona dobrze zaprojektowanymi rycinami i tabelami. Zachowano odpowiednie proporcje pomiędzy częścią literaturową przedstawiającą podstawowe zagadnienia z zakresu ogniw litowo-jonowych oraz elektrolitów (21 stron), metodyki badawczej opisującej wykorzystane techniki i metody pomiarowe (35 stron), doświadczalną opisującą proces syntezy elektrolitów oraz stosowanych metod badawczych (20 stron) oraz eksperymentalną prezentującą uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej wyniki wraz z ich interpretacją (140 stron). Na podkreślenie zasługuje forma przedstawienia technik pomiarowych, zakończona krótkim podsumowaniem w zakresie wskazania ich zalet i ograniczeń, ze szczególnym uwzględnieniem przydatności w pracach eksperymentalnych w zakresie badania materiałów elektrodowych do ogniw litowo-jonowych oraz samych ogniw litowo-jonowych. Wybór cytowanego piśmiennictwa oceniam jako właściwy. Autorka cytuje 351 pozycji literaturowych. Cytowanie jest poprawne, dobrze przedstawia stan techniki, stanowi dobrą bazę do interpretacji uzyskanych wyników oraz wyciągnięcia wniosków.

Na podstawie przeglądu literaturowego Doktorantka sformułowała dwie grupy hipotez badawczych:

1. Dodatek wybranego receptora anionów przyczyni się do poprawy parametrów fizykochemicznych i stabilności termicznej: stałych polimerowych elektrolitów opartych na poli(tlenku etylu) oraz żelowych polimerowych elektrolitów opartych na poli(fluorku winilidenu z heksafluoropropylenem).
2. Dodatek wybranego receptora kationów przyczyni się do poprawy parametrów fizykochemicznych i stabilności termicznej: stałych polimerowych elektrolitów opartych na poli(tlenku etylu) oraz żelowych polimerowych elektrolitów opartych na poli(fluorku winilidenu z heksafluoropropylenem).

Bazując na informacjach uzyskanych z przeglądu literatury Doktorantka wskazała przesłanki stojące za wyborem układu badawczego (zastosowanych receptorów). W trakcie obrony pracy warto byłoby zestawić (np. tabelarycznie) przewidywane efekty zastosowania odpowiednich dodatków z uzyskanymi faktycznymi rezultatami prac.

Powyższa część pracy napisana jest poprawnie, zauważyć można pewne niedociągnięcia, nieścisłości natury językowej lub stylistycznej np.:

1. str. 17 – „Nie bez znaczenia jest tutaj zużycie energii na osobę, które wciąż rośnie. Statystyki pokazują jego znaczący wzrost rzędu nawet kilkuset procent w przypadku niektórych krajów na przełomie ostatnich 30-40 lat, a w odniesieniu do całego świata w przeciągu ok. 60 lat wzrósł on o 62%.” – uwaga techniczna: chodziło raczej o „na przestrzeni ostatnich 30-40 lat”, pytanie merytoryczne: czy prezentowane dane statystyczne uwzględniają wzrost ludności na świecie od 1960 r.?
2. str. 17 – „Wraz z ich rozwojem rośnie zainteresowanie oraz liczba badań nad jeszcze efektywniejszym wykorzystaniem energii oraz nowymi jej źródłami właśnie w postaci ogniw elektrochemicznych, w tym tych wykorzystujących stałe polimerowe elektrolity” – uwaga techniczna: ogniwa litowo-jonowe, w szczególności z elektrolitem polimerowym, trudno jest zaliczyć do kategorii źródeł energii. Źródła i nośniki energii są jasno opisane. W tym przypadku chodzi raczej o magazyny energii, wykorzystujące zachodzenie odwracalnych reakcji chemicznych.
3. np. str. 76-77 – początki podrozdziałów 4.2.1 oraz 4.2.3 w postaci zdań: „Użyto następujących odczynników”, „Czynności wykonane przy syntezie membran” - wskazane byłoby aby pierwsze zdania wprowadzające do rozdziałów były bardziej rozbudowane, wskazujące na charakter prac opisywanych danego podrozdziału.

Przedstawione uwagi mają na celu zwrócenie uwagi Doktorantki na konieczność bardziej precyzyjnego opisywania przytaczanych zjawisk oraz zagadnień, nie wpływają na pozytywny odbiór tej części pracy, którą oceniam bardzo dobrze.

Aspekt merytoryczny pracy

Zgodnie z założeniami i przyjętą metodyką pracy Doktorantka wykonała szereg prac eksperymentalnych w zakresie syntezy oraz modyfikacji żelowych i stałych elektrolitów polimerowych. Zastosowanie jako modyfikatorów elektrolitów 1,1',1''-(2,2',2'' nitrylotris(etan-2-1-diylo)tris(3-fenylomocznik) oraz eteru koronowego 12-korona-4 pozwoliło otrzymać stabilne układy eksperymentalne możliwe do przeanalizowania z wykorzystaniem technik: Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej, Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej, Skaningowej Mikroskopii Elektronowej oraz pomiarów galwanostatycznych z ograniczeniem potencjałowym. Wykonane eksperymenty pozwoliły wyciągnąć następujące wnioski:

1. Dla układów opartych na kopolimerze poli(fluorku winilidenu z heksafluoropropylenem) dodatek receptorów anionów wpływa na poprawę parametrów użytkowych badanych układów w szczególności stabilizuje wartości oporu warstwy pasywnej oraz oporu elektrolitu. Dodatek receptora kationów w połączeniu z napełniaczem ceramicznym powoduje wzrost przewodności jonowej oraz stabilizację i obniżenie wartości oporu warstwy pasywnej.

2. Dla układów opartych na poli(tlenku etylenu) dodatek receptorów anionów nie powoduje istotnej statystycznie poprawy przewodności jonowej oraz liczb przenoszenia, dla wybranych parametrów pomiarowych przyczynia się do obniżenia tych parametrów. Dodatek receptora kationów przyczynia się do poprawy przewodności jonowej, stabilizacji uzyskiwanych wartości liczb przenoszenia. Ponadto wskazano, że układy w których zastosowano sól bis-(trifluorometanosulfon)imidek litu (LiNTf₂) w całym zakresie stężeń oraz niezależnie od zastosowanych receptorów cechuje wysoka lub całkowita amorficzność.

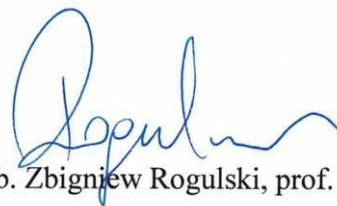
Przedstawione w rozprawie doktorskiej wyniki są spójne, powiązane ze sobą logicznie co świadczy o przemyślanym zaprojektowaniu i wykonaniu eksperymentów. W trakcie recenzji pracy nasuwają się następujące pytania wymagające doszczegółowienia/doprecyzowania:

1. Np. strona 98, wykres 2 – wskazano na wartości średnie przewodności jonowych, w podpisie oraz opisie eksperymentów brakuje informacji o liczbie wykonanych eksperymentów, rozrzutach wyników oraz potencjalnych błędach pomiarowych.
2. W przypadku pomiarów galwanostatycznych ogniw brakuje informacji na temat przesłanek przemawiających na doborze parametrów prądowych i napięciowych, dla których dokonywano pomiarów.
3. W przypadku testowania ogniw CR2016 – brakuje szczegółowych informacji o danych, które posłużyły do przygotowania odpowiednich wykresów np. 94, 96. Czy obserwowane zmiany były powtarzalne dla analogicznych układów pomiarowych? Jaki był rozrzut wyników?
4. Generalna uwaga - liczba zaprezentowanych danych eksperymentalnych oraz ich jakość stanowić mogą podstawę do przygotowania kolejnych publikacji naukowych. Należy zastanowić się nad możliwością upowszechnienia kolejnych wyników z rozprawy doktorskiej.

Podsumowanie

Pomimo nielicznych aspektów stylistycznych, poziom naukowy rozprawy doktorskiej mgr inż. Anety Zofii Majcher jest bardzo wysoki i stanowi istotny wkład w rozwój materiałów i metod eksperymentalnych związanych z badaniem materiałów do ogniw litowo-jonowych. Uważam, że Doktorantka poprawnie przeprowadziła eksperymenty i trafnie sformułowała wnioski z przeprowadzonych badań. Podsumowując, chciałbym podkreślić samodzielność naukową, umiejętność wyciągania poprawnych wniosków z przeprowadzanych badań. Temat ocenianej pracy doktorskiej został właściwie dobrany, eksperymenty składowe wymienione w tezach badawczych zostały zweryfikowane, otrzymane wyniki mają znaczny wymiar praktyczny. Przeprowadzone badania stanowią niezwykle cenne uzupełnienie dostępnego piśmiennictwa naukowego, a jednocześnie mogą stanowić solidną podstawę do kontynuowania omawianej tematyki badawczej.

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr inż. Anety Majcher spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018r. Przepisy wprowadzające ustawę - Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz.1669 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie mgr inż. Anety Majcher do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Zbigniew Rogulski, prof. ucz.