



Tajpej, 4 grudnia 2025

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Zuzanny Zarach "Materiały elektrodowe na bazie chalcogenków metali do zastosowań w elektrochemicznym magazynowaniu energii",
w dziedzinie nauk chemicznych

której promotorem jest dr hab. inż. Andrzej Nowak
a promotorem pomocniczym dr inż. Mariusz Szkoda

Rozprawa doktorska, będąca przedmiotem niniejszej recenzji, ma - co do zasady - na celu przedstawienie znaczących osiągnięć naukowych i badawczych, a także wykazanie zdolności pani mgr inż. Zuzanny Zarach do prowadzenia badań jak również ma na celu udokumentować oryginalną wiedzę w zakresie elektrochemii i chemii materiałów, która w wyniku tych badań powstała. W niniejszej opinii koncentruję się na ocenie zarówno hipotez badawczych, podkreślając mocne strony, identyfikując potencjalne niedoskonałości czy drobne niedociągnięcia oraz przedstawiam uwagi krytyczne jako podstawę dyskusji w czasie publicznej obrony. Z oczywistych przyczyn nie poddaję ocenie merytorycznej opublikowanych już artykułów, co nie oznacza, że pozbawiam się prawa do ich skomentowania i dyskusji.

Ocena moja dotyczy wersji otrzymanej w formie elektronicznego pliku PDF, zawierającego 207 stron, napisanych głównie po angielsku (zawierającego także formalnie wymagane tłumaczenia na język polski). Nie zauważyłem istotnych różnic między dołączoną wersją papierową a elektroniczną.

Struktura pracy doktorskiej odpowiada polskiej konwencji prac doktorskich - z podziękowaniami, ogólnym wstępem, prezentacją hipotezy (cele i zakres), przeglądem literatury (tutaj zwanym "wstępem teoretycznym") oraz rozdziałami omawiającymi odpowiednie artykuły. Manuskrypt pracy kończy się wnioskami, szczegółowym opisem wkładu autorów oraz oświadczeniami o prawach autorskich i stosownych pozwoleniach.

W mojej ocenie, praca jest skonstruowana dobrze, z logicznym przebiegiem od wstępu do zakończenia. Zakres badań jest jasno określony, a cele należyście sprecyzowane. Każdy rozdział przeglądu literatury rozwija poprzedni, tworząc w ten sposób spójną narrację, która prowadzi czytelnika przez proces badawczy w kolejnych częściach rozprawy.

Rozprawa doktorska pani Zuzanny Zarach koncentruje się na rozwoju i optymalizacji materiałów elektrod na bazie chalcogenków metali do zastosowań w magazynowaniu energii, w szczególności kondensatorach elektrochemicznych i ogniwach sodowo-jonowych.

Kluczowe ustalenia, które podaje pani mgr inż. Zuzanna Zarach, obejmują następujące obszary i przedstawiają się następująco:

1. **Kondensatory elektrochemiczne wykorzystujące MoS_2 jako materiał elektrodowy:**
 - Różne warianty syntezy mogą indukować różne składy faz (np. amorficzne MoOx , MoSx , krystaliczny Mo), co skutkuje różnymi (choć porównywalnymi) parametrami elektrochemicznymi otrzymanych materiałów
 - Rozpuszczanie i osadzanie platyny z elektrody przeciwnej podczas pracy elektrochemicznej może zwiększyć pojemność elektrody badanej. Proces ten, często uznawany za artefakt w literaturze, był badany i wykorzystywany jako strategia modyfikacji powierzchniowej.
 - Autorka podkreśla znaczenie uwzględniania efektów użycia konkretnych przeciwelektrod w badaniach kondensatorów elektrochemicznych, zwłaszcza przy użyciu platyny w elektrolitach kwaśnych.
2. **MoS_2 domieszkowany azotem na nanorurkach TiO_2 jako materiał elektrodowy dla kondensatorów elektrochemicznych:**
 - Opracowano architekturę elektrod niewymagających dodatkowej obróbki (ang. *self-standing*) poprzez integrację MoS_2 domieszkowanego azotem na matrycy z nanorurek TiO_2 poprzez syntezę hydrotermalną. Elektrody zostały scharakteryzowane w elektrolicie kwaśnym, a pojemność wynosiła 320 mF/cm^2 , podczas gdy pojemność obliczona dla pełnego układu oscylowała wokół 70 mF/cm^2 .
 - Zoptymalizowane stężenie HCl i źródła azotu (anilina, nadsiarczan amonu) umożliwiły kontrolowany wzrost krystalicznych, przewodzących struktur MoS_2 , co skutkowało wysoką pojemnością (utrzymywaną przez tysiące cykli), długotrwałą stabilnością oraz poprawą kinetyki magazynowania ładunku (zaobserwowano dobrą propagację ładunku).
3. **SnSx@C jako anody do baterii sodowo-jonowych:**
 - Temperatura syntezy została zidentyfikowana jako kluczowy czynnik kontrolujący skład, strukturę węgla oraz zachowanie elektrochemiczne kompozytów SnSx@C .
 - Piroliza w 800°C zoptymalizowała uwalnianie siarki, stabilizowała matrycę węglową oraz poprawiła odwracalną pojemność ($\sim 500 \text{ mAh/g}$) i stabilność elektrod.
 - Spektroskopia Ramana w trybie operando wykazała odwracalne transformacje SnS podczas pracy cyklicznej, podczas gdy analiza XPS potwierdziła stabilne powstawanie SEI.
4. **Ogólne spostrzeżenia ze wszystkich rozdziałów:**
 - Rola matrycy węglowej w magazynowaniu energii zależy w dużej mierze od warunków syntezy i optymalizacji strukturalnej.
 - Spektroskopia Ramana w trybie operando okazała się niezbędna do monitorowania zmian strukturalnych podczas pracy elektrochemicznej, dostarczając cennych informacji na temat zmian materiałów i mechanizmów degradacji.

Ogólnie rzecz biorąc, rozprawa doktorska podkreśla znaczenie kontroli syntezy (w tym opcji hydrotermalnej), starannej oceny wyników pomiarów (np. obserwacji osadzania Pt i jego wpływu na wartości pojemności), a także zaawansowanej analizy procesów zwiększających wydajność i zrozumienie zachowania elektrochemicznego elektrod na bazie chalcogenków w procesie magazynowania energii. Dostarcza cennych informacji dotyczących materiałów MoS_2 i SnS_x oraz ogólnych informacji dotyczących nowej generacji materiałów magazynujących energię. Bardzo doceniam te spostrzeżenia, ponieważ pokazują one staranną i wnikliwą analizę uzyskanych danych i dyskusję z odpowiednią, rzetelną literaturą.

Przegląd literatury

Przegląd literatury jest kompleksowy (408 pozycji!) i pokazuje dogłębną znajomość stanu wiedzy w tej dziedzinie. Obejmuje elektrochemię, elektroanalitikę i inżynierię materiałową, z bardzo logicznymi powiązaniem i korelacjami między strukturą a wydajnością materiałów. Pani Zarach krytycznie korzysta z istotnych źródeł, identyfikując luki w literaturze i odpowiednio pozycjonując w nich swoje badania. Ponownie, bardzo podoba mi się praca i obserwacje dotyczące roli Pt w zwiększaniu pojemności elektrod.

Uważam, że przegląd ten mógłby zawierać bardziej wyrazistą dyskusję na temat najnowszych osiągnięć w przedmiotowej dziedzinie, aby jasno wykazać, że badania mają charakter nowatorski, w szczególności biorąc pod uwagę dużą liczbę publikacji o zbliżonej tematyce.

Mam też pewne uwagi dotyczące tego rozdziału:

- Nie polecam używania terminu "superkondensator". Pochodzi on od produktu komercyjnego i powinno się go unikać w dyskusji naukowej. Co ciekawe, Kandydatka wspomina o pochodzeniu tego terminu a jednak "superkondensator" pojawia się w wielu miejscach rozprawy.
- Należy pamiętać, że termin "pseudopojemność" odnosi się do zjawisk związanych z elektrodą i nie powinien być stosowany w dyskusji na poziomie urządzenia (np. pseudokondensator).
- Elektrolity wodne ulegają rozkładowi przy różnicy potencjałów ogniwa wynoszącej 1,23 V. Odniesienie tej wartości do elektrody referencyjnej jest mylące, ponieważ może dotyczyć tylko jednej elektrody (dodatniej) o określonym pH (silnie kwaśnym).
- Pomimo odpowiedniego cytowania literatury, nie zalecam bezkrytycznego podawania wartości energii dla materiałów elektrodowych. MnO_2 jest zdecydowanie pseudopojemnościowy i może wykazywać wysokie wartości pojemności, ale gęstość energii zbliżająca się do wartości odpowiedniej dla ogniwa Li-ion budzi podejrzenia. Proszę, aby zwracać na to uwagę w przyszłości.
- Należy również uważać na wskazywane w literaturze wartości powierzchni właściwych, ponieważ rzeczywiste wartości nie mogą przekraczać tych obliczonych dla grafenu (str. 41)

Oczywiście, powyższe uwagi mają niewielkie znaczenie w świetle jakości i nakładu pracy. Chciałbym też zwrócić uwagę na bardzo estetyczny sposób prezentacji informacji, z zestawem dobrych ilustracji i grafik.

Poniższe stwierdzenia obejmują wszystkie trzy artykuły zawarte w rozprawie, uwzględniając wkłady autorów:

Metodologia

Metodologia jest zawsze bardzo szczegółowa i odpowiada celom badawczym określonym w odpowiednich sekcjach artykułów. Kandydatka przedstawia jasne uzasadnienia dla wybranych metod (zarówno w streszczeniu, jak i w artykule), a procedury są opisane z dokładnością zapewniającą odtwarzalność i powtarzalność.

Tutaj mam tylko jedną uwagę dotyczącą SnSx@C jako anod dla ogniw sodowo-jonowych. Proszę przygotować się do dyskusji podczas publicznej obrony na temat efektywnego napięcia ogniw Na-ion oraz potencjałów roboczych, dla których należy obliczyć pojemność po stronie anody.

Wyniki i analiza

Wyniki są przedstawione jasno, z wykorzystaniem tabel i rysunków ilustrujących kluczowe ustalenia. Analiza wykazuje wysoki poziom krytycznego myślenia, a Kandydatka wyciąga na podstawie danych istotne wnioski.

Dyskusja i wnioski

Dyskusja przedstawia interpretację wyników w świetle pytań badawczych oraz szerszej literatury. Kandydatka skutecznie podkreśla implikacje swoich wyników i sugeruje kierunek dalszych badań. Wnioski te są poparte danymi i analizami. Materiały uzupełniające są obszerne.

Oryginalność i wkład

W mojej ocenie rozprawa wnosi istotny, oryginalny wkład w dziedzinę elektrochemii stosowanej. Badania poruszają ważny problem naukowy i dostarczają nowatorskich spostrzeżeń, które pogłębiają obecne zrozumienie procesów magazynowania ładunku w materiałach elektrod na bazie chalkogenków.

Oryginalność pracy jest widoczna zarówno w metodologii badań, jak i interpretacji wyników.

Prezentacja i styl

Styl pisania jest jasny, zwięzły i generalnie wolny od błędów. Praca jest dobrze sformatowana, a odniesienia literaturowe jednoznaczne.

Konkluzja

Niniejsza rozprawa doktorska wskazuje na wysoki poziom kompetencji naukowych i wnosi cenny wkład w dziedzinę konwersji i magazynowania energii.

Osiągnięcia naukowe prezentowane przez panią Zuzannę Zarach, w tym zgłoszenia patentowe, prezentacje konferencyjne, rozdziały w książkach i nagrody, są znakomite i zasługują na wyróżnienie. Uważam, że Kandydatka jest gotowa do dalszych etapów kariery naukowej. Jestem przekonany, że rokuje doskonale.

Formalnie stwierdzam, że praca spełnia **wszystkie niezbędne kryteria polskiego prawa obowiązujące w momencie składania recenzji** (4.12.2025) i wnoszę o dopuszczenie pracy do publicznej obrony w celu nadania stopnia doktora.

Ponadto **chciałbym rekomendować Wysockiej Radzie wyróżnienie niniejszej rozprawy (i Kandydatki)**, biorąc pod uwagę charakter pracy dyplomowej, nakład pracy i jej ostateczny efekt oraz ogólny profil Kandydatki.

Z wyrazami szacunku

A handwritten signature in blue ink, reading "Krzysztof Tu". The signature is written in a cursive, slightly slanted style.