

Bergische Universität Wuppertal, Univ.-Prof. Dr. Adam Slabon,
Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal, Deutschland

Przewodniczący Rady Dyscypliny Nauki
Chemiczne
dr hab. inż. Marek Tobiszewski, prof. uczelni
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Univ.-Prof. Dr. Adam Slabon

Fakultät 4, Fachgruppe Chemie und Biologie,
Lehrstuhl für Anorganische Chemie

Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal

Raum	V.09.078
Telefon	+49 (0) 439 2517 (direkt) +49 (0) 439 2499 (Sekretariat)
Mail	slabon@uni-wuppertal.de
Internet	https://suschem.uni-wuppertal.de/de/
Aktenzeichen	AS/mm

Datum 13.10.2025

Recenzja

rozprawy doktorskiej przedstawionej przez mgr Zuzannę Zarach, zatytułowanej:

Metal chalcogenide-based electrode materials for electrochemical energy storage applications

Rozprawa koncentruje się na opracowaniu i badaniach fizykochemicznych materiałów elektrochemicznie aktywnych do zastosowań w urządzeniach do magazynowania energii, takich jak baterie sodowo-jonowe i superkondensatory. W swojej pracy mgr Zarach wyjaśniła zależności między strukturą a właściwościami dichalkogenków metali przejściowych, będących przedstawicielami dwuwymiarowych nanomateriałów, na przykładzie MoS₂ i SnS_x. Jej badania wnoszą istotny wkład w badania strukturalne materiałów do magazynowania energii na poziomie nanoskali. Rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Nowaka oraz dr. Mariusza Szkody i opiera się na trzech opublikowanych artykułach naukowych, które stanowią podstawę pracy.

- 1) **Z. Zarach***, M. Sawczak, C. Dosche, K. Trzeciński, M. Szkoda, M. Graczyk- Zajac, R. Riedel, G. Wittstock, A.P. Nowak, A Key to Material's Stability: Tuning Pyrolysis Temperature in SnS_x@C Anodes for Sodium-Ion Batteries, *Small* **2025**, Early View, e04485. <https://doi.org/10.1002/sml.202504485> IF2024: 12.1
- 2) **Z. Zarach***, A.P. Nowak, K. Trzeciński, G. Gajowiec, G. Trykowski, M. Sawczak, M. Łapiński, M. Szkoda, Influence of hydrochloric acid concentration and type of nitrogen source on the electrochemical performance of TiO₂/N-MoS₂ for energy storage applications, *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 608, 155187. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155187> IF2024: 6.9
- 3) **Z. Zarach***, M. Szkoda, K. Trzeciński, M. Łapiński, G. Trykowski, A.P. Nowak, Phenomenon of Increasing Capacitance Induced by 1T/2H-MoS₂ Surface Modification with Pt Particles – Influence on Composition and Energy Storage Mechanism, *Electrochim. Acta* **2022**, 435, 141389. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141389> IF2024: 5.6

Rozprawa doktorska została przedstawiona w formie rozprawy kumulacyjnej i zawiera zbiór opublikowanych artykułów naukowych poddanych recenzji. Praca obejmuje również rozdział wprowadzający oraz ogólne wnioski na końcu rozprawy.

Rozdział pierwszy zawiera motywację do wyboru tematu badawczego oraz tło teoretyczne. Szczególnie podoba mi się wprowadzenie do elektrochemii ciała stałego, ponieważ w klarowny sposób wskazuje różnice w urządzeniach do magazynowania energii oraz ich mechanizmy. Z perspektywy

chemii ciała stałego, pierwszy rozdział wprowadza również klasę materiałów, jakimi są dichalkogenki metali przejściowych (TMDCs). Związki te były bardzo popularne do początku lat 90. XX wieku ze względu na potencjalne zastosowanie jako materiały pochłaniające światło. Następnie zainteresowanie TMDCs zmalało, aż do odkrycia grafenu, które doprowadziło do ich odrodzenia jako materiałów niskowymiarowych. Wprowadzenie do rozprawy omawia syntezę, właściwości elektrochemiczne i strukturalne TMDCs, choć przydałoby się więcej szczegółów na temat chemii krystalicznej, np. informacji o grupach przestrzennych. Niemniej jednak, wprowadzenie jest dobrze napisane i stanowi solidną podstawę dla kolejnych rozdziałów.

Rozdział drugi zawiera wyniki artykułu 3 (vide supra), opublikowanego w *Electrochim. Acta* 2022, i opisuje zjawisko zwiększonej pojemności elektrochemicznej wywołanej funkcjonalizacją powierzchni 1T/2H-MoS₂ nanocząstkami platyny. Nanostruktury MoS₂ zostały wytworzone poprzez elektrochemiczne anodowanie molibdenu, a następnie przekształcenie w fazę binarną. Mgr Zarach wykazała, że cykliczne badania elektrochemiczne elektrody MoS₂ w środowisku kwaśnym z platynową kontr-elektrodą prowadzą do częściowego rozpuszczania tej ostatniej i elektrochemicznego osadzania na elektrodzie roboczej. Prowadzi to do zwiększenia pojemności elektrochemicznej, a badanie pokazuje, że efekt ten jest kluczowy przy ocenie wydajności elektrochemicznej. Podobne zjawisko zgłoszono kilka lat wcześniej dla systemów fotoelektrochemicznych i elektrochemicznych do rozkładu wody, ale kandydatka wykazała, że efekt ten jest również istotny dla systemów magazynowania energii. Kluczowym aspektem tego badania było zidentyfikowanie modyfikacji chemicznej z użyciem Pt na poziomie nanoskali, co wymagało zastosowania komplementarnych metod analitycznych, aby uzyskać pełny obraz cech chemicznych.

W trzecim rozdziale kandydatka opisuje nanostruktury TiO₂/MoS₂ (artykuł 2), gdzie tablice nanorurek TiO₂ zostały zmodyfikowane MoS₂. Do przygotowania podłoża tytanowego zastosowano anodowanie, aby przekształcić folię tytanową w binarną fazę tlenkową, która następnie została zmodyfikowana MoS₂. Mgr Zarach skonstruowała symetryczne urządzenie, które osiąga specyficzną i powierzchnię pojemność 76 F g⁻¹, przy zachowaniu pojemności na poziomie 84% po 15 000 cykli. Produkcja urządzenia obejmuje łagodną syntezę hydrotermalną bez użycia spoiw polimerowych, co zapewnia szybkie ładowanie-rozładowanie przy wyjątkowej długoterminowej stabilności. Towarzyszącemu badaniu mechanistycznemu oparto na metodzie *Trasattiego*, aby odróżnić zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnię elektrody w procesie magazynowania energii. Te zależności struktura-właściwości rzucają światło na rolę domieszkowania azotem i interfejsu TiO₂/MoS₂.

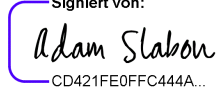
Rozdział czwarty koncentruje się na materiałach elektrodowych opartych na siarczku cyny dla baterii sodowo-jonowych. Kandydatka pokazuje, jak proszek SnS₂ można przekształcić w elektrody SnS@C dla baterii sodowo-jonowych poprzez obróbkę w wysokiej temperaturze. Materiał wykazuje znacznie poprawione właściwości elektrochemiczne, w tym pojemność 500 mAh/g przy prądzie C/10 i stabilność przez 100 cykli, dzięki metodzie aktywacji w wysokiej temperaturze. Odkrycie to zostało opublikowane przez mgr Zarach w czasopiśmie *Small* (2025, e04485) i pokazuje, że kalcynacja w wysokiej temperaturze zwiększa koncentrację defektów strukturalnych, co prowadzi do poprawy stabilności baterii sodowo-jonowych. Punktem kulminacyjnym tego rozdziału jest z pewnością rysunek 7 w publikacji, gdzie zastosowano *operando* spektroskopię Ramana podczas ładowania-rozładowania, czyli sodiacji i desodiacji, do badania ewolucji strukturalnej binarnych faz siarczku cyny i matrycy węglowej. To szczegółowe badanie *operando* dla dwóch różnych temperatur kalcynacji (873 i 1073 K) pozwala skorelować stopień sodiacji z mikrostrukturą materiału. Wyniki EIS pokazują, że kalcynacja w

1073 K prowadzi do wyższych współczynników dyfuzji, co przekłada się na znacznie szybsze wstawianie jonów sodu w porównaniu do próbki wyżarzanej w 873 K. Odkrycie to podkreśla, że wybór odpowiedniej temperatury wyżarzania ma dramatyczny wpływ na elektrody oparte na SnSx. Badanie mechanistyczne jest kluczowym osiągnięciem tego rozdziału i pokazuje, że niepełne usuwanie siarki w niższej temperaturze (873 K) prowadzi do pozostawiania resztkowej siarki w matrycy węglowej, co uniemożliwia pełną konwersję SnS i obniża przewodność jonową.

Rozprawa doktorska zawiera końcowy rozdział z wnioskami opartymi na wynikach, podsumowującymi znaczenie tematu badawczego. Interesujące byłoby przeczytanie o perspektywach kandydatki na przyszły rozwój w tej dziedzinie badań, ale może to zostać omówione podczas obrony doktorskiej.

Podczas swojej rozprawy doktorskiej mgr Zarach połączyła podejścia chemii ciała stałego i elektrochemiczne do przygotowania i charakteryzacji fizykochemicznej związków nieorganicznych jako materiałów elektrochemicznie aktywnych. Zastosowane metody analityczne obejmowały skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS), spektroskopię Ramana, *operando* spektroskopię Ramana, spektroskopię impedancji elektrochemicznej (EIS), testy galwanostatycznego ładowania-rozładowania (GCD), analizę sorpcji azotu, cykliczną woltamperometrię elektrochemiczną oraz chronoamperometrię. Jakość tej pracy odzwierciedla liczba trzech artykułów opublikowanych jako pierwszy autor i autor korespondujący w międzynarodowych czasopismach naukowych (*Small*, *Applied Surface Science* oraz *Electrochimica Acta*). W środowisku chemii i nauki o materiałach rzadko zdarza się, aby doktoranci pełnili rolę autora korespondującego, co podkreśla wysoką jakość naukową kandydatki. Artykuły są wysokiej jakości i reprezentują wybitne osiągnięcie naukowe. Ponadto, podczas swojej rozprawy, mgr Zarach przyczyniła się jako współautorka do kilku innych opublikowanych artykułów naukowych.

Opublikowane prace mgr Zarach świadczą o jej naukowej samodzielności. Ponadto część opublikowanych prac została przeprowadzona we współpracy z dwoma międzynarodowymi grupami badawczymi, w tym z Politechniką w Darmstadt w Niemczech oraz Uniwersytetem Carla von Ossietzky'ego w Oldenburgu w Niemczech. Na poziomie krajowym badania mgr Zarach obejmowały również kilka grup badawczych. Praca jest językowo łatwa do zrozumienia i nie wymaga dalszych poprawek. Podsumowując, na podstawie jej zawartości, oceniam tę pracę praktyczną jako doskonałą, a rozprawa doktorska spełnia wszystkie wymagania do przyjęcia do publicznej obrony w celu przyznania kandydatce stopnia doktora.

Signiert von:

 CD421FE0FFC444A...

Univ.-Prof. Dr. Adam Slabon
 Chair of Inorganic Chemistry
 University of Wuppertal, Germany