

Prof. dr hab.
PIOTR STEPNOWSKI
profesor zwyczajny

Gdańsk, dnia 26 stycznia 2015 roku

Ocena dorobku naukowego dr inż. Agnieszki Świdorskiej-Mocek ze szczególnym uwzględnieniem osiągnięcia naukowego opisanego w cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego, którego tematem jest „Badanie układów elektrod ogniwo litowych i litowo-jonowych z cieczami jonowymi jako elektrolitami”

Dr inż. Agnieszka Świdorska-Mocek ukończyła studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w 2000 roku, uzyskując tytuł zawodowy magistra inżyniera ochrony środowiska. W 2004 roku obroniła na tym samym Wydziale rozprawę doktorską pt. „Elektrolity polimerowe zawierające ciecze jonowe”, której promotorem był prof. dr hab. Andrzej Lewandowski. Od 2003 roku zawodowo związana jest z Zakładem Chemii Fizycznej Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, początkowo na stanowisku asystenta, a od 2005 roku na stanowisku adiunkta.

Dr inż. Agnieszka Świdorska-Mocek opublikowała 28 oryginalnych prac naukowych, a także jest współautorem 1 udzielonego patentu. W dorobku habilitantki znajduje się również 10 komunikatów konferencyjnych, z czego zaledwie jeden prezentowany na konferencji zagranicznej. Jej prace cytowane były 574 razy (bez autocytowań), a aktualny indeks Hirscha wynosi 9. Należy przyznać, iż całkowita liczba cytowań jest imponująca, a znaczący jego udział dotyczy prac prezentujących wyniki badań uzyskanych w rozprawie doktorskiej oraz jednej pracy przeglądowej.

Cykl prac stanowiący podstawę postępowania habilitacyjnego, którego tematem jest „Badanie układów elektrod ogniwo litowych i litowo-jonowych z cieczami jonowymi jako elektrolitami” składa się z 19 publikacji oryginalnych. Prace opublikowane zostały w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR), w tym w czasopismach renomowanych o zasięgu międzynarodowym, np. *Journal of Power Sources* (IF=5,211), *Electrochimica Acta* (IF=4,086), *Journal of Solid State Electrochemistry* (IF=2,234), czy *Journal of Applied Electrochemistry* (IF=2,147). Łączny współczynnik oddziaływania (IF) tych prac wynosi 61,267, co daje bardzo wysoką, uśrednioną wartość IF na pracę, ok. 3,2.

Celem badań zawartych w cyklu habilitacyjnym było zbadanie efektów elektrochemicznych powstających w nowo zaprojektowanych ogniwo litowo-jonowych zawierających ciecz jonową oraz różnorodne materiały elektrodowe, a także ich optymalizacja pod kątem sprawności i bezpieczeństwa pracy. Biorąc pod uwagę gwałtownie rosnące zapotrzebowanie różnych gałęzi przemysłu na coraz bardziej sprawne i coraz mniejsze gabarytowo źródła prądu, podjętą tematykę pracy należy uznać nie tylko za niezwykle ciekawą z poznawczego punktu widzenia, ale także jako posiadającą ogromny potencjał aplikacyjny. Cel naukowy osiągnięcia naukowego został poprawnie i logicznie sformułowany, a metody badawcze wykorzystane do jego realizacji nie budzą wątpliwości. Zakres wykonanych przez habilitantkę prac był imponujący. W swoich badaniach kandydatka podjęła się syntezy wybranych cieczy jonowych, konstrukcji i oceny sprawności nowych układów elektrod / elektrolit powstałych w wyniku zastosowania cieczy jonowych jako nośników litu, poszukiwań

komplementarnych dodatków molekularnych poprawiających cykliczność układów, opracowania metod wytwarzania elektrolitów polimerowych oraz zastosowania alternatywnych materiałów katodowych i anodowych oraz pełnej charakterystyki badanych układów z użyciem woltamperometrii cyklicznej, ładowania galwanostatycznego, spektroskopii impedancyjnej, a także transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej.

W pracy oznaczonej jako [H1] zaprezentowano wyniki badań nad zastosowaniem unieruchomionej siarki na tkaninie węglowej jako alternatywnej katody o potencjalnie wysokiej pojemności właściwej. Oryginalny sposób przygotowania elektrody, połączenie jej w układzie z alkiloimidazoliową cieczą jonową oraz uzyskana bardzo dobra charakterystyka morfologiczna i elektrochemiczna to wybitne osiągnięcie habilitantki biorąc pod uwagę dotychczasowe doniesienia literaturowe dotyczące alternatywnych materiałów elektrodowych.

Za bardzo ciekawe należy uznać prace oznaczone jako [H2 i H3], gdzie podjęto próbę wytworzenia i zastosowania elektrolitów polimerowych. Innowacyjnym rozwiązaniem było tu użycie cieczy jonowej jako rozpuszczalnika, która z założenia miała zwiększyć przewodnictwo układu, przy jednoczesnym braku użycia lotnych rozpuszczalników stosowanych np. w polimerach typu żelowego. W badaniach wykorzystano poli(fluorek winylidenu) jako szkielet elektrolitu polimerowego + bis(trifluorometanosulfonylo)imidek N,N-metylopropylopiperydyniowy + dodatek LiNTf_2 , a układ badany był z i bez dodatku węglanu winylenu. Badania prowadzono z katodami LiMn_2O_4 i LiFePO_4 ale również w układach $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oraz $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Badane układy scharakteryzowano pod kątem grubości warstwy, przewodności i energii aktywacyjnej dobierając optymalny skład elektrolitów. Pewną nadzieję mogły też budzić właściwości badanych polimerów, które potencjalnie były w stanie wytworzyć warstwy ochronne elektrod bez potrzeby stosowania dodatków molekularnych. Mimo to lepsze wyniki uzyskiwano dla układów z dodatkiem węglanu winylenu.

Z kolei praca [H4] dotyczy zastosowania grafenu jako obiecującej anody w układzie z bis(trifluorometanosulfonylo)imidkiem N-metylo-N-propylopirolidyniowym. Poprzez dodanie do układu dodatku molekularnego (węglanu winylenu) znacząco podniesiono wartości pojemności katodowej. Niestety przy zastosowaniu wysokich prądów zaobserwowano znaczny (niemal czterokrotny) jej spadek, co tłumaczy się ograniczeniami kinetycznymi na granicy faz w związku z dyfuzją jonów litu w głąb grafenu.

W pracy [H5] jako elektrolit zastosowano bis(trifluorometanosulfonylo)imidek 1-etylo-3-winyloimidazoliowy z dodatkiem LiNTf_2 w układzie z katodą z litowanego fosforanu żelaza II (LiFePO_4) i anodą grafitową. Wykazano wysoką wydajność oraz dobrą cykliczność tego ogniwa, a zastosowany elektrolit charakteryzuje wysoka stabilność oraz praktyczną niepalność (temperatura zapłonu $>220^\circ\text{C}$).

Publikacja oznaczona jako [H6] to praca przeglądowa opublikowana w *Przemysle Chemicznym* dotycząca ciekłych elektrolitów (w tym cieczy jonowych) stosowanych w ogniwach litowych i litowo-jonowych. Choć tematycznie spójna z pozostałą częścią cyklu, nie powinna się tu znaleźć gdyż nie stanowi oryginalnego osiągnięcia kandydatki. Praca taka powinna zostać ujęta w „pozostałych osiągnięciach naukowo-badawczych” stanowiąc tam istotną pozycję w dorobku popularyzatorskim, jako że upowszechnia prezentowaną tematykę w języku polskim szerokiemu gremium branży chemicznej.

W kolejnych pracach autorka koncentruje się na poszukiwaniach właściwych dodatków molekularnych, sprzyjających tworzeniu się warstwy SEI. W pracy [H7] zbadano γ -butyrolakton (GBL) w układzie z bis(trifluorometanosulfonylo)imidkiem N-metylo-N-propylopirolidyniowym z katodą LiMnO_4 . Dodatek ów znacząco zwiększa przewodność elektrolitu i pojemność katodową, co wiązać należy z obniżeniem lepkości układu. W kolejnej pracy [H8] habilitantka porównała GBL z LiPF_6 w sulfolanie (TMS) z dodatkiem węglanu winylenu, na anodzie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) z klasycznym układem opartym o LiPF_6 z węglanem propylenu oraz węglanem dimetylu. W badaniach warstwy SEI wykorzystano mikroskopię elektronową, potwierdzając jej

wytworzenie na LTO. Wykazano także, iż układ oparty o ciecz jonową ma wyższą stabilność termiczną (150°C) w porównaniu do klasycznego elektrolitu (75°C).

Praca [H9] jest tematycznie zbliżona do publikacji [H2] i [H3] przy czym jako szkieletu elektrolitu polimerowego użyto tu kopolimeru poli(florku winylidenu) z heksafluoropropylenem. Badano układ 4 składnikowy z bis(trifluorometanosulfonylo)imidkiem N,N-metylopropylopiperydyniowym, dodatkiem LiNTf₂ oraz węglanu winylenu w ogniwie z anodą litową i grafitową, dla których, podobnie jak w poprzednich pracach, dokonano charakterystyki morfologicznej oraz wyznaczono przewodność elektrolityczną i jej zależność od temperatury.

Praca oznaczona jako [H10] przedstawia wyniki badań nad ogniwem litowo-jonowym zawierającym bis(trifluorometanosulfonylo)imidek 1-metylo-3-propylopiperydyniowy pod kątem kinetyki i mechanizmu zachowania się warstwy ochronnej SEI na powierzchni litu. Za pomocą spektroskopii impedancyjnej wyznaczono zależności temperaturowe poszczególnych etapów procesu transportu jonu litu, co umożliwiło wyznaczenie energii aktywacji przewodzenia elektrolitu oraz transportu jonów litu w warstwie ochronnej.

Publikacja [H11] to krótki komunikat w zasadzie powielający schemat powyższych publikacji, lecz koncentrujący się na badaniu zjawisk wynikających z obecności warstwy ochronnej. Pewną nowością jest tu symulacja widm impedancyjnych i zaproponowanie modelu obwodu zastępczego do interpretacji widm uwzględniając obecność SEI.

Z kolei w publikacji oznaczonej jako [H12] zastosowano katodę zbudowaną z litowanego tlenku niklu, która potencjalnie posiada wysoką pojemność właściwą. W elektrolicie, podobnie jak w innych pracach, zastosowano dodatek molekularny (węglan winylenu) a badania prowadzono w układzie z anodą litową i grafitową.

W pracy [H13] przebadano szereg układów Li/elektrolit opartych o roztwory 3 soli (LiBF₄, LiNTf₂, LiPF₆) w N-metylopirolidynie. Badane sole nie są cieczami jonowymi, jednak fakt iż posiadają one aniony typowe dla cieczy jonowych może usprawiedliwiać obecność wyników tych badań w cyklu. Najlepsze właściwości wytwarzania SEI wykazywał roztwór heksafluorofosforanu, stąd wybrano go do dalszych badań testujących różnorodne dodatki molekularne techniką spektroskopii impedancyjnej w celu wyznaczenia całkowitej impedancji oraz oporu omowego. W pracy zabrakło mi odniesienia do pracy Diaw i in., J. Power Res. 26, 2005, który badając podobne układy stwierdził dużo lepsze parametry dla elektrolitów jonowych domieszkowanych tetrafluoroboranem w porównaniu z układami z dodatkiem heksafluorofosforanu. Oprócz wcześniej przebadanych stwierdzono dużą przydatność dodatków takich jak octan winylu oraz fosforan trifenylu. Pozostała część wniosków co do morfologii SEI, wydajności, trwałość etc. jest tożsama z konkluzjami z wcześniejszych publikacji habilitantki.

W publikacji oznaczonej jako [H14], podobnie jak w pracach [H3] i [H5], wykorzystano katodę z litowanego fosforanu żelaza II, tym razem z elektrolitami opartymi o bis(trifluorometanosulfonylo)imidki N,N-metylopropylopiperydyniowe lub N-metylo-N-propylopirolidyniowe, wykazując relatywnie wysoką wydajność i dobrą cykliczność badanych ogniw.

Publikacja [H15] dotyczy wyznaczenia potencjałów elektrody litowej (Li/SEI/Li⁺) w elektrolitach z 14 cieczami jonowymi oraz w roztworach soli litu w alkiłowęgłanach, γ -butyrolaktonie, sulfolanie czy DMSO. Uzyskane wyniki należy uznać za bardzo cenne, jako że dostarczają ogromną pulę danych eksperymentalnych pozwalających na szereg dociekań na bazie struktura – aktywność elektrody litowej w badanych elektrolitach zarówno molekularnych jak i semi-molekularnych.

Z kolei praca oznaczona jako [H16], przedstawia pierwsze wyniki badań autorki z wykorzystaniem katody z litowanego tlenku manganu o budowie spinelowej, które były kontynuowane w już omówionej pracy [H7].

Praca oznaczona jako [H17] to publikacja przeglądowa dotycząca właściwości cieczy jonowych jako elektrolitów w ogniwach litowych i litowo-jonowych. Podobnie jak przegląd [H6], pozostając spójna w kontekście tematyki cyklu, powinna zostać jednak ujęta w „pozostałych osiągnięciach naukowo-badawczych” stanowiąc tam istotną pozycję w dorobku, zwłaszcza iż była cytowana ponad 240-krotnie.

Pierwszymi opublikowanymi pracami kandydatki w ramach omawianego cyklu były publikacje [H18] oraz [H19] (krótki komunikat). Zbadano w nich układy oparte o dwa jonowe elektrolity: bis(trifluorometanosulfonylo)imidek N,N-metylopropylopiperydyniowy oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidek N-metylo-N-propylopirolidyniowy z anodą grafitową. W badaniach zoptymalizowano udział LiNTf_2 w cieczy jonowej oraz wykazano poprawę cykliczności układu poprzez dodatek węglanu winylenu, którego nie wykazano stosując węglan etylenu. W podsumowaniu obu prac autorka postuluje, iż zdolność do wytworzenia warstwy SEI powinna być kluczowym parametrem określającym przydatność nowych jonowych elektrolitów w ogniwach o wysokiej energii właściwej.

Czytając wszystkie prace kandydatki odczułem lekki niedosyt dyskusji uzyskanych wyników. Przyjęty kanon oszczędnej dyskusji i precyzyjnie nakreślonych konkluzji oczywiście ogniskuje czytelnika na wynikach oryginalnych, jednak głębokie odniesienie do literatury przedmiotu winno mieć każdorazowo miejsce, zwłaszcza w gwałtownie rozwijających się obszarach nauki i technologii, jakimi niewątpliwie są elektrochemiczne zastosowania cieczy jonowych. W pracach cyklu jakkolwiek przytoczone zostały inne publikacje, gdzie wykorzystywano cieczy jonowe jako składniki elektrolitów w różnorodnych ogniwach, to jednak ich konfrontacja z uzyskanymi przez kandydatkę wynikami pozostaje według mnie niewystarczająca, aby móc wyrobić sobie opinie co do faktycznej użyteczności zaproponowanych przez habilitantkę rozwiązań. Pomimo tej, mimo wszystko drobnej uwagi, większość z dokonań Pani Dr inż. Świdorskiej-Mocek przedstawionych w cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe oceniam bardzo wysoko. Na podstawie oświadczeń autorki jak i współautorów można stwierdzić, że habilitantka w większości prac miała rolę wiodącą zarówno co do przedmiotu badań jak i przygotowania manuskryptów. Co z pewnością godne podkreślenia, aż 3 prace w cyklu to publikacje jednoautorskie, co jest dziś rzadkością w obszarze nauk eksperymentalnych.

Wśród pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych habilitantki należy wymienić jej wcześniejsze trzy prace stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej, dotyczącej zastosowania cieczy jonowych w kondensatorach elektrochemicznych. W ramach rozprawy doktorskiej opracowano także metodę wytwarzania elektrolitu polimerowego opartego o ciecz jonową, która stała się podstawą udzielonego patentu. Po uzyskaniu stopnia doktora kandydatka kontynuowała badania nad zastosowaniem różnych cieczy jonowych, ale też innych podobnych układów (np. sulfolan z LiPF_6) w elektrochemicznych źródłach prądu, a także poszukiwaniach właściwych elektrod w tego typu układach. W wyniku tych badań powstało kolejnych 6 oryginalnych publikacji naukowych w większości w renomowanych czasopismach z listy JCR. Powtórzę w tym miejscu moją opinię z części omawiającej cykl habilitacyjny, iż dorobek pozahabilitacyjny byłby dużo bogatszy, gdyby dołączyć do niego obie prace przeglądowe [H6] i [H17].

Z przedłożonej dokumentacji nie wynika czy habilitantka odbyła staż naukowy. Pojawia się jedynie wzmianka o współpracy z profesorami Tsarevskim i Matyjaszewskim z Carnegie Mellon University w Stanach Zjednoczonych w zakresie wyznaczenia stałych trwałości kompleksu miedzi z ligandami na bazie amin w kilku rozpuszczalnikach organicznych. Badania te jednak nie wniosły do dorobku kandydatki ani jednej publikacji.

Habilitantka brała udział w realizacji 3 projektów badawczych KBN / NCN w charakterze wykonawcy, a także kierowała 1 projektem w ramach dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców.

W zakresie działalności dydaktycznej prowadziła wykłady, ćwiczenia laboratoryjne i rachunkowe oraz

projekty dla studentów Wydziału Technologii Chemicznej, Wydziału Elektrycznego, Wydziału Fizyki Technicznej oraz Wydziału Budowy Maszyn i Zarządzania. Prowadziła także wykłady z przedmiotu „Chemia” dla studentów kierunku Edukacja Techniczno-Informacyjna oraz z przedmiotu „Termodynamika Techniczna i Chemiczna” dla studentów studiów niestacjonarnych kierunku Technologia Chemiczna. Była promotorem sześciu prac inżynierskich i jednej pracy magisterskiej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, a także recenzowała osiemnaście prac inżynierskich i cztery prace magisterskie. Jest laureatką dyplomu studentów Wydziału Technologii Chemicznej dla najbardziej cenionych nauczycieli akademickich.

Podsumowując uważam, iż habilitantka spełnia wymogi stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego. Osiągnięcie habilitantki jakim jest przedstawiony do oceny cykl prac naukowych można uznać za „znaczny wkład autora” w rozwój uprawianej przez niego dziedziny naukowej oraz, że w tej dziedzinie kandydatka „wykazuje się istotną aktywnością naukową”. Reasumując, rekomenduję Radzie Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej nadanie Pani Dr inż. Agnieszce Świdorskiej-Mocek stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna.

Piotr Stepnowski -