



**Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński**  
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii  
Wydział Chemii  
UNIwersytet Warszawski  
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa  
Tel.: (+) 48-22-822-02 11 int. 305, fax: (+) 48-22-822-59 96

Warszawa, 10.01.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej **magister inż. Doroty Monikowskiej**  
pt. *"Modyfikacja elektrolitów polimerowych związkami boru i glinu o właściwościach kwasów Lewisa"*  
promotor pracy: **Dr hab. inż. Ewa Zygadło-Monikowska, prof. PW**

Rozprawa doktorska magister inż. Doroty Monikowskiej, wykonanej pod kierunkiem profesor Ewy Zygadło-Monikowskiej, dotyczy syntezy soli litowych o ograniczonej mobilności anionów poprzez wzrost ich masy oraz zwiększenie delokalizacji ładunku z wykorzystaniem związków boru i glinu o właściwościach kwasu Lewisa. Problematyka podjęta w ramach pracy doktorskiej jest bardzo ważna i jest związana z pracami związanymi z udoskonaleniem ogniw litowo - jonowych, które w założeniach mają odgrywać kluczową rolę w przemyśle motoryzacyjnym, a także w rozwoju energetyki. Pomimo intensywnych badań tego typu ogniw w ostatnich dziesięcioleciach pozostało do rozwiązania wiele problemów, do których m.in. należy poszukiwanie nowych bardziej sprawnych elektrolitów. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska znakomicie mieści się tematycznie w tym nurcie i jest ważna ze względów poznawczych jak i również praktycznych. Uważam, że podjęta w tej rozprawie tematyka jest aktualna i powinna być kontynuowana. Badania nad elektrolitami do ogniw litowo - jonowych są od lat prowadzone na Wydziale Chemicznym PW m.in. w Zespole Profesor Ewy Zygadło-Monikowskiej.

Rozprawa została przedłożona w formie oprawionej książki-skryptu (wydawnictwo PW) obejmującej 210 stron, na których m.in. są umieszczone 104 rysunki i zdjęcia oraz 62 tabele. Spis literatury zawiera 410 pozycji. Praca doktorska magister Doroty Monikowskiej jest poprzedzona dwustronicowym streszczeniem (po polsku i angielsku) oraz spisem treści i wykazem stosowanych skrótów i oznaczeń. Rozprawa składa się z wprowadzenia – wstępu (2 strony), przeglądu literatury (62 strony), części zawierającej wyniki i ich dyskusję ((90 stron), podsumowania i wniosków końcowych (4 strony). Na koniec została umieszczona część eksperymentalna (23 strony), po której następuje wykaz literatury zawierający 410 pozycji (13 stron). Dodatkowo z załączonej dokumentacji wynika, że Doktorantka jest współautorką 3 publikacji oraz 2 zgłoszeń patentowych i są to prace, w których w większości (2 publikacje i 2 zgłoszenia patentowe) wyniki są związane z rozprawą doktorską.

Rozdział teoretyczno-literaturowy składa się z trzech części, w których została omówiona przez Doktorantkę budowa i zasada działania ogniw litowo-jonowych, rodzaje stosowanych w nich elektrolitów w celu ograniczenia mobilności anionów oraz mechanizm transportu jonów w elektrolitach polimerowych. Zakończenie tej części rozprawy stanowi rozdział zawierający wnioski z materiału literaturowego będąc jednocześnie omówieniem założeń pracy doktorskiej.

*W tabeli 2-1. str. 20 została podana zawyżona pojemność właściwa elektrody krzemowej, która jest zbliżona do wartości dla czystej elektrody litowej. Dla układu krzem-lit pojemność właściwa jest znacznie niższa. Oczekiwałbym w tej tabeli więcej informacji na temat wad i zalet podanych w niej układów.*

Podsumowując uważam, że część literaturowa rozprawy została opracowana przez Doktorantkę bardzo dobrze i jednocześnie w sposób dojrzały. Na podstawie przedstawionego materiału widać, że mgr inż. Dorota Monikowska jest w tematyce ogniw litowo-jonowych



kompetentna i mocno zaangażowana. Na uwagę zasługuje szeroki zakres cytowanej przez autorkę literatury z uwzględnieniem najnowszych pozycji.

Podsumowując tę część rozprawy stwierdzam, że zebrane informacje oraz przeprowadzone podsumowania i analizy są niezbędne do opisanie wyników i przeprowadzenia dyskusji w następnych etapach pracy, a więc stanowi integralną część rozprawy doktorskiej.

W części zatytułowanej „Wyniki własne i dyskusja” Doktorantka zajęła się problemem niskiego udziału kationów litu w transporcie ładunku, który występuje we wszystkich rodzajach elektrolitu, a więc w elektrolitach ciekłych, żelowych oraz stałych. Celem było otrzymanie soli, które wykazywałyby wysokie liczby przenoszenia kationów litowych. Ważnym zagadnieniem jest udział w przewodnictwie anionów, które nie biorąc udziału w pożądanym procesach elektrodowych gromadzą się przy powierzchni jednej z elektrod, utrudniając w ten sposób transport kationów przyczyniając się do spadku parametrów użytkowych ogniwa. Jako jeden ze sposobów na ograniczenie ruchu anionów Doktorantka zaproponowała zastosowanie polielektrolitu, w którym aniony są kowalencyjnie związane z łańcuchem polimerowym. Jednak w takim układzie w wyniku silnego oddziaływania jonowego z ujemnie naładowaną matrycą występuje zahamowanie ruchu kationów, przez co są trudności w uzyskaniu wyższych gęstości prądu. Do rozwiązania powyższych problemów proponuje się zastosowanie nowych soli litowych, o dużych masach molowych i rozbudowanych anionach, co jest również sposobem na ograniczenie ruchu anionów. Ten efekt można osiągnąć przez zastosowanie receptorów anionów, zdolnych do kompleksowania anionów soli litu będących składnikami elektrolitu. Takimi receptorami anionów mogą być właśnie m.in. związki boru i glinu o właściwościach kwasu Lewisa.

Doktorantka zaproponowała otrzymywanie litowych elektrolitów polimerowych o zwiększonym udziale przewodnictwa kationowego poprzez zastosowanie soli o oligomerycznych masach cząsteczkowych anionów i dużej delokalizacji ładunku ujemnego stosując dwie drogi syntezy nowych soli litu z wykorzystaniem pochodnych boru i glinu mających właściwości kwasu Lewisa. Reakcje związków boru, takich jak  $\text{BF}_3$  oraz trialkoksyborany, dają możliwość wprowadzenia do cząsteczki długich podstawników poprzez koordynacyjne wiązanie z atomem boru. Do tych reakcji mgr inż. Dorota Monikowska zastosowała kwasy karboksylowe oraz alkohole zawierające grupy oligooksyetylenowe. Drugą wybraną przez Doktorantkę metodą immobilizacji anionów soli była reakcja kompleksowania za pomocą związków glinu zawierających w swojej strukturze grupy oksyetylenowe. Jako pochodne Doktorantka wybrała karboksylany z uwagi na wysoką trwałość chemiczną wiązania pomiędzy grupą karboksylową i glinem. Układy te stanowią skuteczne receptory anionów, zdolne do tworzenia połączeń kompleksowych z niektórymi anionami soli litowych. Właściwości otrzymanych soli zostały scharakteryzowane w połączeniu z matrycami polimerowymi w stałych elektrolitach polimerowych oraz w układach z dodatkiem rozpuszczalników organicznych.

Na szczególną uwagę zasługuje zastosowanie przez Doktorantkę szerokiego spektrum technik badawczych, uzupełniających się nawzajem, zastosowanych w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej. Są to m.in. spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) z prezentacją dla otrzymanych produktów widm NMR nuklidów  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  i  $^{27}\text{Al}$ . W celu wyznaczenia przewodności jonowej elektrolitów polimerowych została wykorzystana metoda spektroskopii impedancyjnej (EIS). Wyznaczane były wartości liczby kwasowej (LK), na podstawie których był ustalany stosunek merów w otrzymanych kopolimerach. Za pomocą pomiarów metodą elektrochemiczną Bruce'a-Vincent'a Doktorantka wyznaczała liczby przenoszenia kationów litowych dla wybranych elektrolitów. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) była stosowana w celu wyznaczenia temperatur przemian otrzymanych produktów oraz określenia



ich wpływu na proces krystalizacji poli(tlenek etylenu) (PEO) w elektrolitach polimerowych. Za pomocą analizy DLS wyznaczano wielkość cząstek. Potencjał zeta ( $\zeta$ ) został wyznaczony na podstawie ruchliwości cząstek w polu elektrycznym przy wykorzystaniu modelu Smoluchowskiego. W celu określania morfologii powierzchni otrzymywanych materiałów Doktorantka bardzo intensywnie wykorzystywała skaningową mikroskopię elektronową (SEM), w połączeniu z detektorem EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) co pozwalało na jakościową i ilościową analizę składu pierwiastkowego.

Autorka wykazała, że w reakcji soli litowych bis(karboksymetylowych) eterów glikolu oligooksyetylenowego z eteratem  $\text{BF}_3$  w zależności od  $n$  powstają sole litowe z anionami karboksytrifluoroboranowymi, ciecze lub ciała stałe stabilne termicznie przy 3 - 4 V stabilności elektrochemicznej. Stałe elektrolity polimerowe (SPE) zawierające poli(tlenek etylenu) (PEO) oraz BCB3 i BCB11 tworzą elastyczne, wytrzymałe mechanicznie membrany w szerokim zakresie stężeń soli, co może stanowić podstawę do ich wykorzystania w stałych elektrolitach polimerowych pracujących w podwyższonej temperaturze. Oligomeryczne karboksytrifluoroborany litu wykazują ograniczoną mobilność anionów w SPE z PEO oraz skutecznie hamują krystalizację łańcuchów polimerowych. Wadą tych soli jest podatność na hydrolizę.

W reakcji trialkoksyboranów z alkoholami litu przy zastosowaniu jako substratów pochodnych zawierających grupy oksyetylenowe Doktorantka otrzymała rodzinę soli tetraalkoksyboranowych litu (LiTAB). Stanowią one nową grupę soli litowych ciekłych w temperaturze pokojowej. Dzięki dużemu i jednocześnie rozbudowanemu anionowi wartości liczb przenoszenia kationów litowych w czystych solach oraz w elektrolitach polimerowych mają znaczne wartości. Sole te nie powodują obniżenia temperatury zeszczenia PEO ani nie zapobiegają jego krystalizacji. Wykazują wysoką odporność na hydrolizę.

Doktorantka otrzymała i scharakteryzowała karboksylany dietyloglinu w reakcji trietyloglinu z kwasami karboksylowymi zawierającymi podstawniki oksyetylenowe. W celu ograniczenia ich mobilności w elektrolitach polimerowych, karboksylany w reakcjach kompleksowania anionów soli litu spełniały rolę kwasów Lewisa. Mgr inż. Dorota Monikowska podjęła z sukcesem próby opracowania nowej syntezy w celu obniżenia temperatury oraz skrócenia czasu reakcji karboksylanów dietyloglinu z bezwodnika bursztynowego i dietyloalkoksyglinu. Podjęła się także z powodzeniem próby otrzymania rozpuszczalnych karboksylanów dietyloglinu w reakcji związków zawierających dwie i więcej grupy karboksylowych z trietyloglinem.

Ponadto Doktorantka oceniła układy z udziałem karboksylanów glinu. Biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne, przewodność jonową oraz udział kationów litowych w przenoszeniu ładunku wykazała, że wyższą liczbę przenoszenia kationu litu oraz wyższe przewodnictwo wykazują elektrolity z PEGMEA,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  oraz karboksylanem dietyloglinu. Natomiast wykazała, że zastosowanie w reakcjach kompleksowania anionów soli - silniejszego kwasu Lewisa, tris-trifluorometanosulfonianu glinu  $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Al}]$ , który mimo silnych właściwości kwasowych nie jest skutecznym receptorem anionów. Doktorantka przypuszcza, że przyczyniają się do tego efekty steryczne. Doktorantka, wykazała w jaki sposób nierozpuszczalny produkt reakcji trietyloglinu z kopolimerem bursztynianu mono-2-(metakryloiloksy)etylu z akrylanem 2-metoksyetylu  $[\text{P}(\text{MOES-AME-Al})]$  zastosowany jako organiczno-nieorganiczny napełniacz w SPE z PEO w zależności od kształtu, rozmiaru i stopnia zdyspersji w fazie ciągłej ma istotny wpływ na właściwości kompozytu.

Mgr inż. Dorota Monikowska zastosowała karboksylany glinu do modyfikacji powierzchni cząstek ceramicznych, takich jak  $\text{SiO}_2$  i  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i wykazała, że w efekcie kompensacji uzyskanych efektów ma to niewielki wpływ na wartość liczby przenoszenia kationu litu. Doktorantka zbadała także wpływ dodatku małych cząstek węglanu



propylenu lub etylenu jako plastyfikatora do elektrolitów polimerowych zawierających karboksylany glinu ich trwałość oraz wzrost przewodności jonowej elektrolitu.

*Czy podczas testów elektrochemicznych zastosowana szybkość polaryzacji elektrod (25 mV/s) miała wartość optymalną? W jaki sposób wartość ta została dobrana i czy Doktorantka próbowała także zanalizować zachodzące na elektrodach procesy przy innych wartościach szybkości polaryzacji?*

Pod koniec rozprawy Doktoranta umieściła rozdział opisujący część eksperymentalną pracy, w której zostały opisane stosowane odczynniki oraz syntezy badanych związków. Zostały także omówione metody badawcze stosowane w pracy. Lokalizacja tego rozdziału w rozprawie jest dość nietypowa ponieważ zazwyczaj umieszcza się go zaraz po części literaturowej. Uważam, że zastosowane w przedstawionej rozprawie rozwiązanie jest logiczne.

*Uważam, że w informacji (str. 193) o stosowanej w pracy metodzie NMR Doktorantka powinna podać wszystkie nuklidy, które były analizowane w podanych widmach.*

Podsumowując praca została napisana poprawnie, dobrze opracowana edytorsko i graficznie. Nie znalazłem w pracy istotnych większych usterek, a powyższe drobne uwagi nie mają wpływu na moją pozytywną opinię o pracy.

Reasumując magister inż. Dorota Monikowska przedstawiła bardzo wartościową, stanowiącą całość pracę, w której teoria i rezultaty eksperymentalne wynikające z badań podstawowych mają szansę być aplikowane w ogniwach litowych. Ponadto dużą zaletą pracy jest zastosowanie w eksperymencie wielu uzupełniających się nowoczesnych metod badawczych prowadzących do uzyskania pełniejszego obrazu badanych obiektów oraz zachodzących procesów. Daje to świadectwo o doświadczeniu i dużym zaangażowaniu Doktorantki w badanej tematyce. O oryginalności wyników i ich wartości świadczy fakt ich opublikowania w 2 artykułach w bardzo dobrych i dobrych czasopismach naukowych oraz tego, że są zawarte w 2 zgłoszeniach patentowych.

Magister inż. Dorota Monikowska przedstawiła się jako doświadczona eksperymentatorka, umiejąca wybrać odpowiednią metodę badawczą, zaprojektować doświadczenie i wyciągnąć z uzyskanych rezultatów prawidłowe wnioski. Należy także podkreślić dobrą znajomość i umiejętność stosowania w badaniach nowoczesnych technik fizykochemicznych. Szerokie spektrum zastosowanych w badaniach metod pomiarowych świadczy o bardzo dobrych podstawach naukowych, wszechstronności i nowoczesnym podejściu doktorantka do postawionego problemu badawczego.

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska magister inż. Doroty Monikowskiej w pełni spełnia warunki określone ustawą o stopniach i tytułach naukowych (art.13 Ustawy o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku w związku z art. 179 Ustawy z dnia 3 lipca 2018 roku. Przepisy wprowadzające ustawę „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce – Dz.U.2018 poz.1669 z późn. zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie magister inż. Doroty Monikowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc pod uwagę, że rezultaty zamieszczone w recenzowanej rozprawie są bardzo wartościowe oraz innowacyjne występuję o wyróżnienie pracy. Uzyskane rezultaty dla dużej liczby obiektów, sposób przeprowadzenia eksperymentów oraz interpretacja wyników dotycząca nowych układów w stosowanych w elektrolicie ogniw litowo-jonowych stanowi znaczny wkład w światowy ich rozwój. O naukowej wartości pracy świadczy opublikowanie zawartych w rozprawie wyników w 2 artykułach naukowych umieszczonych w czasopismach o międzynarodowym obiegu oraz w dwóch zgłoszeniach patentowych, co z kolei świadczy o walorach aplikacyjnych pracy.

