

Prof. dr hab. inż. Ewa Schab-Balcerzak
Instytut Chemii
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Katowice, 30.08.2023

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pan mgr. Anety Lewandowskiej, zatytułowanej:
„Synteza materiałów jonożelowych metodą fotopolimeryzacji tiol-en w obecności cieczy
jonowych”

Podstawę formalną wykonania recenzji stanowi pismo Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej z dnia 04.07.2023 r., zgodnie z uchwałą Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne, podjętą w dniu 04.07.2023 r.

Przedłożona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr. Anety Lewandowskiej została wykonana w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w Zakładzie Polimerów, pod kierunkiem naukowym pani dr hab. inż. Agnieszki Marcinkowskiej. Rolę promotora pomocniczego pełnił pan dr inż. Piotr Gajewski.

Rozprawę doktorską mgr Anety Lewandowskiej stanowi cykl sześciu artykułów (D-1- D-6), opublikowanych w latach 2021-2022 w recenzowanych czasopismach naukowych z listy Journal Citation Reports, o wysokim współczynniku wpływu IF w zakresie od 4,432 do 5,364, takich jak: Gels (2 prace), ChemElectroChem, Molecules, Polymer Chemistry i Polymers, o łącznej liczbie punktów według listy MEiN – 520.

W czterech pracach (D-1, D-4-D-5) doktorantka jest pierwszym autorem, w tym w trzech jest autorem korespondującym (D-1, D-4 i D-6), a w jednej (D-2) współkorespondującym. Świadczy to o jej istotnej roli w tworzeniu koncepcji pracy, wykonaniu badań, analizie wyników oraz w przygotowaniu manuskryptów, co jest poparte jej i współautorów oświadczeniami.

Badania podjęte w niniejszej pracy doktorskiej mieszczą się w aktualnym nurcie dotyczącym poszukiwania nowych materiałów dla urządzeń magazynujących energię. Jednym z takich urządzeń są kondensatory elektrochemiczne (EC), które stały się obiektem zainteresowań doktorantki. Kondensatory elektrochemiczne znajdują zastosowanie nie tylko w niewielkich urządzeniach elektronicznych, czy też w pojazdach elektrycznych i z napędem hybrydowym, ale również współpracują ze źródłami energii odnawialnej takimi jak np. elektrownie wiatrowe oraz systemy ogniw fotowoltaicznych. Doskonalenie technologii tego typu urządzeń koncentruje się na polepszeniu ich parametrów pracy, o których decyduje obok materiału elektrodowego również

elektrolit. Pani mgr. Aneta Lewandowska poświęciła swoją uwagę zadaniu opracowania nowego materiału mogącego pełnić funkcję elektrolitu w kondensatorach z podwójną warstwą (EDLC). W centrum jej zainteresowań znalazły się polimerowe materiały żelowe, otrzymane w wyniku immobilizacji cieczy jonowej (IL) w matrycy polimerowej, określane mianem jonożeli. Zastosowanie jonożeli zamiast stosowanych ciekłych elektrolitów byłoby korzystne z punktu widzenia problemów EDLC związanych z kwestiami korozji, samorozładowaniem spowodowanym wyciekami ciekłego elektrolitu czy też zapewnieniem dobrego kontaktu na granicy faz elektroda-elektrolit. Ponadto, zastosowanie odpowiedniego elektrolitu może spowodować wzrost gęstości magazynowanej energii, a także może poszerzyć zakres temperatur użytkowania EDLC. Głównym problemem jest jednak uzyskanie odpowiednich właściwości polimerowych elektrolitów jonożelowych (IGPE). Obiecujące jest to, że ich właściwości mogą być modyfikowane w szerokim zakresie w celu polepszenia przewodnictwa jonowego, właściwości mechanicznych, czy też stabilności elektrochemicznej poprzez odpowiedni dobór matryc polimerowych, czy też cieczy jonowej. Do syntezy materiałów jonożelowych doktorantka zastosowała ekonomiczną fotopolimeryzację *in situ* tiol-en w cieczy jonowej. Wybrany typ monomerów, jak wynika z przedstawionych przez doktorantkę danych literaturowych, pozwala na otrzymanie elastycznych jonożeli o wysokim przewodnictwie oraz umożliwia wyeliminowanie inhibicji tlenowej, dlatego proces polimeryzacji nie musi być prowadzony w atmosferze obojętnej, co ma znaczenie z technologicznego punktu widzenia. Mając powyższe na uwadze stwierdzam, że wybór tematu jest w pełni aktualny i uzasadniony.

Przeprowadzone badania, jak wynika z przedstawionego przez doktorantkę celu pracy, ukierunkowane były na syntezę żelowych elektrolitów polimerowych do zastosowania ich w kondensatorach elektrochemicznych. Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że zastosowanie wybranych monomerów, jak i cieczy jonowych o zaprojektowanej budowie chemicznej, pozwoli na otrzymanie jonożeli o odpowiednich właściwościach mechanicznych oraz wysokiej przewodności jonowej. Należy zaznaczyć, że otrzymanie takich materiałów jest bardzo złożonym zagadnieniem, które udało się pani mgr. Lewandowskiej z sukcesem zrealizować.

Artykuły tworzące rozprawę doktorską pani Lewandowskiej, których lektura była dla mnie bardzo interesująca, zostały już zweryfikowane naukowo przez recenzentów, dlatego też moja uwaga koncentruje się na ocenie komentarza do cyklu publikacji, biorąc pod uwagę spójność przedstawionego zbioru prac oraz umiejętności doktorantki w zaprezentowaniu zagadnień dysertacji. Manuskrypty tworzące rozprawę stanowią spójny tematycznie cykl prac, odpowiadający jej tematowi. Są to obszernie prace przedstawiające bardzo kompleksowo realizowane badania obejmujące analizę kinetyki polimeryzacji, syntezę materiałów, a także ich szczegółową

charakterystykę z uwzględnieniem oddziaływań międzycząsteczkowych, morfologii, właściwości mechanicznych i przewodnictwa jonowego, czyli kluczowych cech decydujących o możliwości ich aplikacji w kondensatorach elektrochemicznych. Ponadto, co jest istotne, wybrane materiały zastosowano w EDLC i scharakteryzowano wytworzone urządzenia.

Do syntezy jonożeli wybrano monomery w oparciu o dane literaturowe oraz rezultaty badań prowadzonych w Zakładzie Polimerów, gdzie pani mgr Aneta Lewandowska realizowała swoją pracę doktorską. Właściwy dobór monomerów decyduje o osiągnięciu separacji faz pomiędzy składnikami jonożelu i powstaniu odpowiednich oddziaływań, decydujących o właściwościach jak i zapobiegających wydostaniu się z niego IL. Jak wynika z publikacji stanowiących rozprawę doktorską, doktorantka zastosowała komercyjne monomery, czyli wielofunkcyjne tiol, w tym 4 alifatyczne: tris(3-merkaptopropionian) trimetylopropanu (TMPTP), tetrakis(3-merkaptopropionian) pentaerytrytu (PETMP), tetrakis(3-merkaptomaślan) pentaerytrytu (PETMB) oraz ze jeden ze strukturą triazyny 1,3,5-trimerkaptomaślan-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H)-trion (TMTT), które poddała polireakcji z wybranymi monomerami z grupami alifatywnymi zawierającymi strukturę triazyny (TAT i TATT), pierścień fenylowy (DAP) oraz alifatyczny en (GBDA). Jonożele do syntezy, których zastosowano PETMP i TATT modyfikowano wykorzystując monomery akrylowe: alifatyczny diakrylan uretanu (AUDA) oraz triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) (D-2). W przypadku stosowania tiolu TMTT wykorzystano również do syntezy trimetakrylan trimetylopropanu (TMPTA) oraz diakrylan poliestrowo-uretanowy (DAPU) (D-4). Do modyfikacji jonożelu otrzymanego z TATT i PETMP zastosowano oktasilseskwioksan z grupami metakrylowymi (8M-POSS) oraz węglan propylenu (PC) (D-5). PC użyła doktorantka także do modyfikacji jonożeli syntezowanych z PETMB i PETMP i TATT (D-6). Do fotopolimeryzacji zastosowała doktorantka ten sam fotoinicjator 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon oraz wybrane cztery komercyjne ciecze jonowe: [EMIm][NTf₂] (D-1 - D-5), [EMIm][OTf], [BMIm][NTf₂] i [BMIm][OTf] (D-3), a także 7 syntezowanych przez nią ILs: [MMT][NTf₂], [MET][NTf₂], [MPT][NTf₂], [MBT][NTf₂], [EMT][NTf₂], [PMT][NTf₂] i [BMT][NTf₂] (D-6). Ponadto do syntezy jonożeli z TMTT i monomeru akrylowego (DAPU) i metakrylowego (TMPTA) zastosowała doktorantka, jako monomery, syntezowane ciecze jonowe (MIL) o różnej budowie chemicznej (D-4). Badania kinetyki fotopolimeryzacji tiol-en w ILs przedstawiono w czterech pracach D-1, D-4, D-5 i D-6. Dodatkowo prowadzono polimeryzację w masie i analizowano jej kinetykę w odniesieniu do polireakcji w IL (D-1, D-4 i D-6). Otrzymane jonożele poddano badaniom mającym na celu analizę (i) występujących oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy matrycą polimerową a IL, na podstawie spektroskopii w podczerwieni (FTIR) (D-1, D-6 i D-4) oraz parametrów Kamleta-Tafta (D-1, D-5 i D-6), (ii) morfologii i rozmiarów cząsteczek

polimeru matrycy w jonożelach na podstawie zdjęć ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) (D-1-D-3, D-5 i D6), (iii) właściwości mechanicznych wyznaczonych na podstawie badań odporności na przebicie (D-1, D-3, D-5 i D-6) oraz wartości modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie i maksymalnego wydłużenia przy zerwaniu (D2 i D-4), (iv) stabilności termicznej na podstawie analizy termogravimetrycznej (TGA) (D-2, D-4 i D5) oraz przemian termicznych z termogramów różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (D-2–D-6) i (v) właściwości przewodności jonowej (D-1 – D-6). Wybrane jonożele zastosowano do przygotowania kondensatorów elektrochemicznych i przeprowadzono ich charakterystykę stosując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (ESI) oraz woltamperometrię cykliczną (CV) (D-2, D-3, D-5 i D-6). Wyniki uzyskane z przeprowadzonych kompleksowych badań, świadomie zaprojektowanych jonożeli, pozwalają na ustalenie kluczowych zależności pomiędzy ich budową, a właściwościami decydującymi o możliwościach zastosowań w EDLC. Należy zwrócić uwagę na szeroki zakres pracy podjęty przez doktorantkę, który rozpoczyna się od badań podstawowych, a kończy na sprawdzeniu potencjału aplikacyjnego wytworzonych materiałów. Syntezując zaprojektowane jonożele doktorantka wykazała się umiejętnościami w zakresie preparatyki organicznej, analizy kinetyki polimeryzacji i charakterystyki otrzymanych materiałów, wykorzystując obszerny zestaw różnych technik pomiarowych.

Przedstawione Opracowanie, czyli komentarz do cyklu publikacji stanowiących rozprawę doktorską obejmuje:

- wykaz skrótów,
- wykaz publikacji stanowiących dysertację wraz z określaniem udziału doktorantki w przygotowaniu artykułu,
- streszczenie w języku polskim i angielskim,
- obszerne wprowadzenie liczące 40 stron,
- cel i zakres pracy doktorskiej,
- 41 stronicowe omówienie najważniejszych wyników zawartych w publikacjach,
- podsumowanie najważniejszych osiągnięć przedstawionych w artykułach,
- bogatą bibliografię prawidłowo dobranej piśmiennictwa, liczącą 283 pozycje,
- wykaz pozostałego dorobku naukowego Doktorantki,
- publikacje składające się na rozprawę doktorską,
- oświadczenia współautorów dotyczące cyklu publikacji.

Przechodząc do oceny Opracowania, pierwsza moja uwaga dotyczy *Wykazu skrótów*, w którym zabrakło wyjaśnienia istotnych oznaczeń np. F_{max} , DAPU, AUDA, 8M-POSS, W-Im-W, A-Im-A, AM-Im-AM, IM4A-T, TMPTM. Z kolei niektóre oznaczenia nie musiały się tutaj znaleźć,

ponieważ tylko raz pojawiają się w Opracowaniu i są w danym miejscu wyjaśnione np. GDILs, DMPA, albo w ogóle się nie pojawiają (TSILs).

Zakres pracy, podany w rozdziale IV Opracowania obejmuje: (i) zaprojektowanie i syntezę ILs o różnej budowie chemicznej oraz określenie ich właściwości, (ii) dobór składu syntezowanych jonożeli, (iii) badanie kinetyki fotopolimeryzacji tiol-en i oddziaływań międzycząsteczkowych w otrzymanych układach oraz dobór odpowiednich warunków do otrzymania jonożeli i ich syntezę, (iv) badanie kluczowych właściwości syntezowanych jonożeli oraz (v) zastosowanie wybranych IGPE w kondensatorach elektrochemicznych.

Do badań doktorantka, jak podaje w rozdziale *Cel i zakres pracy*, zastosowała techniki spektroskopowe, a mianowicie spektroskopię NMR do potwierdzenia budowy chemicznej syntezowanych ILs, FTIR do analizy oddziaływań międzycząsteczkowych oraz w zakresie UV do określenia parametrów Kamleta-Tafta, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) do badania przewodnictwa jonowego ILs i jonożeli, woltamperometrię z liniową zmianą potencjału (LSV) do oceny właściwości elektrochemicznych ILs, wiskozymetrię do określenia lepkości ILs, analizę TGA) do wyznaczenia stabilności termicznej ILs i jonożeli, DSC do badania przemian termicznych ILs i jonożeli oraz kinetyki fotopolimeryzacji, mikroskopię sił atomowych (AFM) i SEM do badań morfologii jonożeli, do określenia wybranych właściwości mechanicznych, np. odporności na przebicie zastosowano maszynę wytrzymałościową. Do ustalenia zawartość żelu w sieci polimerowej zastosowano ekstrakcję Soxhleta (D-6). Porównując wymienione techniki w rozdziale IV z treścią zarówno Opracowania jak i cyklu publikacji uwidaczniają się pewne nieścisłości. Nie przedstawiono wyników badań dotyczących lepkości oraz stabilności elektrochemicznej syntezowanych i komercyjnych ILs, mikroskopii AFM oraz woltamperometrii z liniową zmianą potencjału. Natomiast zastosowano woltamperometrię cykliczną do charakterystyki wytworzonych kondensatorów, której doktorantka nie wymienia. Ponadto, w hipotezie badawczej pracy pojawia się pytanie, czy otrzymane będą jonzele o „*stabilności wymiarowej tj. odporności mechanicznej*”. Stabilność wymiarowa oznacza, że materiał zachowuje swój pierwotny rozmiar w różnych warunkach otoczenia (absorpcja wilgoci, rozszerzalność cieplna) w czasie, i nie jest to jest odporność mechaniczna. Biorąc pod uwagę cykl publikacji, badań stabilności wymiarowej nie prowadzono. Aczkolwiek w opisie pracy D-2 na str. 72 znajdujemy informację, że „*W pracy D-2 skupiono się na otrzymaniu jonożelu zawierającego 70% mas. [EMIm][NTf₂], charakteryzującego się wysoką odpornością mechaniczną na uszkodzenia i równocześnie odpowiednią elastycznością, pozwalającą na zmniejszenie grubości jonożelu przy zachowaniu stabilności wymiarowej....*”. Kwestia ta wymagałaby wyjaśnienia.

Schematyczny przebieg badań dysertacji przedstawiła doktorantka na rysunku na stronie 64, co jest bardzo dobrym pomysłem, jednakże należało dodać numer rysunku, podpis i skomentować, co on przedstawia w rozdziale IV. Na wspomnianym rysunku jako monomery podane są tylko PETM, DAP i jeden tiol PETMB, oraz, jako składniki ILs, dwa kationy imidazoliowe i jeden triazolowy oraz dwa aniony [OTF]⁻ i [NTf₂]⁻. Oczekiwany byłby komentarz, dlaczego takie struktury zostały wybrane. Tym bardziej, że jonożeli otrzymanych z DAP nie zastosowano w EC, a metakrylanu PETM nie stosowano w badaniach. W związku z powyższym stwierdzam, że rozdział *Cel i zakres pracy* mógłby być staranniej przygotowany.

Oceniając sposób zredagowania kolejnych części opracowania należy podkreślić bardzo dobrze przygotowane wprowadzenie stanowiące rozdział III, które przybliży czytelnikowi zagadnienia związane z niniejszą dysertacją. Znajdujemy tutaj omówienie jonożeli, ich rodzajów i sposobów otrzymywania, polimeryzacji tiol-en z uwzględnieniem jej mechanizmu i kinetyki przy zastosowaniu fotoinicjacji, polimeryzacji układów, w których oprócz tiolu i enu stosowane są także akrylany lub metakrylany, fotopolimeryzacji tiol-en w rozpuszczalniku w tym w ILs, cieczy jonowych ich budowy, sposobu otrzymywania, właściwości i ich zastosowania, oraz zastosowania jonożeli i ich roli w kondensatorach elektrochemicznych wraz z przedstawieniem budowy ECDL oraz rodzajów matryc stosowanych do przygotowania elektrolitów jonożelowych z podkreśleniem oczekiwań w stosunku do IGPE do zastosowań w kondensatorach elektrochemicznych. W tym miejscu oczekiwane byłoby zamieszczenie danych literaturowych dotyczących przykładów elektrolitów jonożelowych z uwzględnieniem ich przewodności jonowej czy też właściwości mechanicznych badanych w EDLC. Kilka przykładów wartości przewodnictwa jonowego jonożeli otrzymanych z tiolu podanych jest na stronie 28 i 29, przy czym nie podano dokładnej budowy chemicznej stosowanych tioli opisanych w pracach [87, 88 i 89]. Pojawia się pytanie, czy IGPE otrzymane w polireakcji tiol-en były testowane w EC, poza pracami doktorantki? Ponadto monomery stosowane przez doktorantkę, jak wynika z rys. 6 i 7, były już wykorzystane do polimeryzacji tiol-en. Pojawia się pytanie, czy badano je jako elektrolity jonożelowe?

Omówienie najważniejszych wyników zawartych w publikacjach stanowi rozdział V, w którym doktorantka skupiła swoją uwagę na następujących zagadnieniach dotyczących wpływu: (i) budowy monomerów w polimeryzacji tiol – en na syntezę i właściwości jonożeli, który analizuje pani Lewandowska na podstawie prac D-1 i D-2, (ii) budowy cieczy jonowych na syntezę i właściwości jonożeli w oparciu o publikacje D-3 i D-4 i (iii) dodatku niejonowego rozpuszczalnika organicznego na właściwości jonożeli na podstawie artykułów D-5 i D-6. Do opisanego w Opracowaniu zagadnienia badawczego dotyczącego wpływu budowy ILs na syntezę i właściwości jonożeli (D-3 i D-4) doktorantka dołączyła „*Badania uzupełniające – niepublikowane*” jednakże

fragment ten nie podlega ocenie z uwagi na fakt, że rozprawa jest cyklem artykułów opublikowanych. To samo dotyczy fragmentu na str. 85 przedstawiającego wyniki badań niezamieszczonych w publikacji D-4.

W opisie poszczególnych prac doktorantka przedstawia najważniejsze uzyskane wyniki pod kątem wymienionych wcześniej zależności. Warto podkreślić, że znajdujemy tutaj także wyjaśnienia przyczyn obserwowanych zależności, co świadczy o umiejętności powiązania ze sobą wyników otrzymanych z różnych badań i dowodzi nabywanej umiejętności prowadzenia prac naukowych przez doktorantkę. Ponadto dogłębnie jest analizowana kinetyka polimeryzacji. Jednakże mam parę uwag do zamieszczonego opisu wyników, które przedstawiam poniżej.

- Oczekiwane byłoby uzasadnienie wyboru monomerów PETMB i TATT zastosowanych w badaniach zaprezentowanych w pracy D-2. Jak wynika z pracy D-1 najwyższą odporność na przebicie miał jonożel otrzymany z PETMB i TAT i również jego przewodnictwo jonowe było wyższe niż układu PTMB i TATT.
- W zdecydowanej większości przypadków doktorantka pominęła komentarz dotyczący właściwości termicznych, czyli temperatury zeszklenia (T_g) czy też stabilności termicznej otrzymanych jonożeli, które są przedstawione w publikacjach oraz są wymienione w zakresie prac badawczych (rozdział IV). Jedyne w opisie wyników pokazanych w pracy D-4 jest dyskusja dotycząca T_g , ale brak jest omówienia badań TGA.
- W niektórych miejscach Autorka zbyt ogólnikowo potraktowała uzyskane parametry właściwości mechanicznych (brak wartości F_{max} w D-1), czy też wartości przewodnictwa jonowego, podając tylko jego zakresy, np.: w opisie wyników pracy D-1. Opisując stwierdzone zależności warto podawać konkretne dane liczbowe, zamiast zbyt ogólnych określeń, takich jak: „wyższe, mniejsze” np. str. 79 „...wykazało, że pomimo wyższego przewodnictwa jonowego jonożeli zawierających IL z anionem $[NTf_2]^-$, ich przewodnictwo w stosunku do czystej IL jest mniejsze niż w przypadku cieczy z anionem $[OTf]^-$ „.
- W komentarzu dotyczącym pracy D-4 można było pominąć opis syntez cieczy jonowych będących monomerami, których doktorantka nie prowadziła.
- Nieco zaskakujące są informacje na str. 96, że „wstępne badania prowadzone nad wyborem składu matrycy tiol-en, z zastosowaniem monomerów użytych w publikacji D-1 wykazały, że otrzymane materiały charakteryzowały się niewystarczającymi oddziaływaniami pomiędzy matrycą polimerową a elektrolitem, co skutkowało jego wyciekaniem” i „do dalszych badań wybrano jonożel otrzymany z monomerów TATT oraz PETMP charakteryzujący się najmniejszym wyciekaniem... „. W opisie D-1 nie ma mowy o problemie wycieku elektrolitu. Na brak wycieku elektrolitu zwrócono uwagę w opisie prac D-2 i D-4. Ponadto doktorantka

stwierdza, że „Zastosowane żywice posiadały w strukturze różne niereaktywne grupy funkcyjne, tj. estrowe, eterowe, uretanowe, które nie wpłynęły na poprawę oddziaływań w jonożelu. Modyfikacja matrycy polimerowej różną zawartością oligomerów nie przyniosła zatem porządanego efektu i elektrolit wyciekał ze struktury jonożelu.„ Jednak w komentarzu do pracy D-4, w której przedstawiono zastosowanie monomeru z grupą uretanową (AUDA) do otrzymania jonożelu, podkreślono brak wycieku elektrolitu. Pojawił się też błąd ortograficzny.

- Wybrane jonożele, spośród syntezowanych, zastosowano do wytworzenia ECLD, więc oczekiwane byłoby podanie i omówienie paramentów charakteryzujących wytworzone urządzenia. Doktorantka zbyt ogólnie omawia efekt zastosowania otrzymanych jonożeli w kondensatorach, ograniczając się do ogólnikowych stwierdzeń, np.: „*najlepszymi właściwościami charakteryzował się kondensator z jonożelem o grubości 60 μm*” str. 76 (dot. D-2), „*otrzymane zależności wskazują, że badane jonożele można zastosować w kondensatorach elektrochemicznych, przy czym lepsze wyniki parametrów elektrochemicznych uzyskano dla ECC z GPE zawierającymi ILS z kationem [EMIm]⁺” (str. 79. Dot. D-3), „*prezentują podobną pojemność*”, „*nieznacznie większą różnicę w uzyskanych wartościach pojemności, przy czym lepsze wyniki uzyskano dla...*” (str. 100, dot. D-5). Można było oczekiwać informacji, o jakich pojemnościach kondensatorów, rezystancji szeregowej, czy też ilości/gęstości zgromadzonej energii jest mowa. W publikacjach są zawarte dane charakteryzujące skonstruowane urządzenia. Jedynie w opisie EDLC, przedstawionych w pracy D-6, podana jest pojemność kondensatora w zależności od natężenia prądu. Ponadto, w pracy D-2 są też wyniki badań stabilności w czasie wytworzonych kondensatorów, czego nie uwzględniła Doktorantka w komentarzu.*
- Wskazane byłoby przedstawienie na rysunkach budowy chemicznej stosowanych monomerów i cieczy jonowych, jak to zrobiono w przypadku kationów syntetyzowanych cieczy jonowych z wiązaniami winylowymi oraz 1,4-dialkilo-1,2,4-triazoliowych ILS. Struktury oczywiście zawarte są w publikacjach cyklu, a niektórych monomerów pokazane są na rys. 6 i 7 w rozdziale III.

Rozdział VI zatytułowany „*Najważniejsze osiągnięcia naukowe opisane w publikacjach D-1 – D-6*”, to podsumowanie otrzymanych wyników przedstawionych w artykułach cyklu. Z rozdziału tego należałoby usunąć podpunkt: „*Zaprojektowano oraz zsyntezowano monomeryczne diimidazoliowe ciecze jonowe (MIL) z wydajnością 93% – 97%*”, ponieważ doktorantka nie syntezowała tych związków. Moim zdaniem, zabrakło tutaj powiązania ze sobą wyników przedstawionych w poszczególnych pracach, pokazania zależności pomiędzy budową monomerów i ILS a właściwościami oraz informacji, które jonożele, o jakiej strukturze, umożliwiły otrzymanie EDLC o najkorzystniejszych parametrach pracy i jak ich parametry kształtują się w stosunku do

opisanych w literaturze. Np. można było prześledzić, jak różna modyfikacja jonożeli otrzymanych z PETMB (D-1, D-2 i D-6) czy z PETMP (D-1, D-5 i D-6) wpłynęła na ich właściwości, a finalnie jak przełożyła się na parametry wytworzonych urządzeń.

Z racji funkcji recenzenta, muszę zwrócić jeszcze uwagę na kilka sformułowań pojawiających się w Opracowaniu, a mianowicie:

- Str. 16: *„Poprawę właściwości mechanicznych uzyskano przez wprowadzenie do kompozycji fotoutwardzalnej akrylanów, co wpłynęło na pojawienie się dodatkowego mechanizmu reakcji, tj. polimeryzacji łańcuchowej, obok polimeryzacji stopniowej.”* Błędna informacja o polimeryzacji stopniowej pojawia się także w kilku innych miejscach np.: Str. 66 *„W przypadku zastosowania jako enu (met)akrylanu, dodatkowo obok polimeryzacji stopniowej przebiega reakcja homopolimeryzacji”*. Polimeryzacja stopniowa to polireakcja polegająca na reakcji grup funkcyjnych monomerów lub monomeru (polikondensacja i poliaddycja odpowiednio z lub bez wydzielenia związku małowcząsteczkowego) i nie wymaga inicjacji, w przeciwieństwie do polimeryzacji łańcuchowej, w której wyróżniamy trzy etapy: inicjacji, propagacji i zakończenia propagacji. Najczęściej polimeryzacja tiol-en przebiega wg mechanizmu rodnikowego, co też stwierdza Doktorantka.
- Str. 56. wyrażenie *„relatywnie wysoką moc i umiarkowaną energię”* w zdaniu: *„Kondensatory elektrochemiczne (ang. electrochemical capacitor, ECC) uważane są za obiecujące urządzenia do magazynowania energii, ze względu na relatywnie wysoką moc i umiarkowaną energię”*. Co znaczy *„umiarkowaną energię”*?
- Str. 74: *„Monomer TMPTA ma trzy grupy funkcyjne i jest monomerem o małej masie cząsteczkowej, a miejsca rozgałęziające są blisko siebie, podczas gdy AUDA jest oligomerem zawierającym dwie grupy akrylowe, a miejsca rozgałęziające są od siebie odległe. W związku z tym stosując oligomer AUDA uzyskuje się wyższe stopnie konwersji, i jonożele o mniejszej sztywności i nieco większej elastyczności niż w przypadku zastosowania TMPTA.”* Co znaczy *„miejsca rozgałęziające są blisko siebie”* i *„są od siebie odległe”*? Jakie znaczenie ma *mała masa cząsteczkowa*? Jaka jest budowa chemiczna AUDA?
- W opisie publikacji doktorantka stosuje inne symbole dla tego samego monomeru trimetakrylanu trimetylolopropanu TMPTA lub TMPTM.
- Uwaga edytorska słowo „rysunek” powinno być pisane z małej litery, gdy nie rozpoczyna zdania.

Niezależnie od zauważonych niedociągnięć i drobnych błędów, wartość merytoryczną rozprawy oceniam wysoko. Warto zwrócić też uwagę na dorobek naukowy doktorantki, która jest współautorem dodatkowo 7 publikacji niewchodzących w skład cyklu artykułów stanowiących rozprawę doktorską oraz 14 rozdziałów w recenzowanych monografiach naukowych. Jej dorobek uzupełniają liczne prezentacje konferencyjne w formie 10-ciu komunikatów w tym 6-ciu zaprezentowanych przez doktorantkę oraz 16-stu plakatów, w tym 10-ciu przedstawionych przez mgr Lewandowską. Jest to bardzo dobry dorobek jak na początkującego naukowca.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska pani mgr. Anety Lewandowskiej spełnia wszystkie kryteria stawiane rozprawom doktorskim zawarte w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 roku (Dz.U. 2023 poz. 742 z późniejszymi zmianami). W związku z tym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej o dopuszczenie pani mgr. Anety Lewandowskiej do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

