



Prof. dr hab. Andrzej Czerwiński
Pracownia Elektrochemicznych Źródeł Energii
Wydział Chemii
UNIwersytet Warszawski
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
e-mail: aczerw@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 09.12.2019

**Ocena rozprawy habilitacyjnej, dorobku naukowego, osiągnięć
dydaktycznych i działalności organizacyjnej
dr inż. Krzysztofa Fica**

Dr inż. Krzysztof Fic ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki poznańskiej w roku 2007 uzyskując tytuł magistra chemii na podstawie rozprawy pt. *„Modelowanie równowagi fazowej gaz-ciecz para-ciecz za pomocą sztucznych sieci neuronowych”* wykonanej pod kierunkiem dr. inż. Macieja Staszaka. Po ukończeniu studiów dr inż. Krzysztof Fic w ramach studiów doktoranckich na tym samym Wydziale wykonał rozprawę doktorską pt. *„Granica faz elektroda/elektrod w elektrochemicznych systemach magazynowania i konwersji energii”* pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Elżbiety Frąckowiak. Rozprawa ta została obroniona w 2012 roku.

Cała zawodowa działalność dr inż. Krzysztofa Fica jest związana z Wydziałem Chemicznym Politechniki Poznańskiej, w którym do chwili obecnej jest zatrudniony jako adiunkt w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych. Od samego początku pracy dr inż. Krzysztof Fic aktywnie uczestniczy w pracach naukowych Zakładu. W okresie pracy uzyskał kilka prestiżowych nagród zespołowych i indywidualnych za prowadzoną działalność naukową i dydaktyczną.

Od początku pracy zawodowej zainteresowania dr inż. Krzysztofa Fica dotyczą opracowywania nowych materiałów i elektrolitów mających zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych. Ten rodzaj elektrochemicznych „magazynów” energii elektrycznej odgrywa coraz to większą rolę w rozwoju techniki oraz energetycznej strategii w gospodarce światowej.

Po uzyskaniu doktoratu działalność naukowa dr Krzysztofa Fica została ukierunkowana na tematykę związaną z rozprawą habilitacyjną pt. *„Opis zjawisk pojemnościowych i typu redoks na granicy faz elektroda węglowa/elektrolit wodny w ujęciu operando”*. Przedłożona do recenzji praca składa się z 14 artykułów [H1-14] i obejmuje obszary badawcze związane z kondensatorami elektrochemicznymi, w których nie do końca są poznane i wyjaśnione procesy związane z przebiegiem reakcji zachodzących podczas ładowania-rozładowania układu ze szczególnym uwzględnieniem procesów wpływających na obniżenie jego parametrów w trakcie pracy tzn. ze wzrostem liczby cykli. Poznanie mechanizmu reakcji wpływających na proces „starzenia” się tego typu urządzeń pozwoli znaleźć drogę na zapobiegnięcie lub zminimalizowanie tego zjawiska. W tym celu, oprócz klasycznych technik elektrochemicznych Autor zastosował techniki pozwalające na bezpośrednią obserwację zjawisk, tj. w trybie operando.

W pracy monograficznej [H14] zatytułowanej *„Carbon nanotubes for energy storage application”*, opublikowanej w *Electrochemical Power Sources* został omówiony wpływ

struktury powierzchni właściwej elektrody na wartości uzyskiwanych pojemności, ze szczególnym naciskiem na materiały mezoporowate, jakimi są wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs). W pracy potwierdzono, że materiały te pomimo umiarkowanych wartości pojemności właściwej wykazują doskonałą propagację ładunku i dzięki temu można prowadzić procesy z dużymi obciążeniami prądowymi. Głównym osiągnięciem tej pracy było wykazanie, że dzięki tym właściwościom wielościennie nanorurki węglowe mogą pełnić funkcję bardzo dobrego nośnika dla innych materiałów pojemnościowych mających wyższą pojemność właściwą.

W publikacji [H11] „*Effect of benzoquinone additives on the performance of symmetric carbon/carbon capacitors – electrochemical impedance study*” opublikowanej w Journal of Energy Storage poruszono tematykę związaną z aktywnością redoks pary chinon/hydrochinon. W zależności od położenia podstawnika hydroksylowego obserwowano zmianę aktywności elektrochemicznej trzech izomerów: hydrochinonu, katecholu oraz rezorcynolu, w których podstawnik -OH występuje w położeniach *para*, *orto* i *meta*. Okazało się, że elektrochemicznie aktywne są tylko izomery *orto* i *para*, co ma to ścisły związek z położeniem podstawnika. W pracy tej także wykazano, że wartości pojemności uzyskiwane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej nie powinny być traktowane jako wynik o znaczeniu ilościowym, z wyłączeniem sytuacji, w której rzeczywista część impedancji jest pomijalnie mała.

W tej pracy także zaproponowano i przedyskutowano elektrolity wodne jako alternatywę dla elektrolitów na bazie rozpuszczalników organicznych lub cieczy jonowych.

W pracach [H12] pt. „*Unusual energy enhancement in carbon-based electrochemical capacitors*” opublikowanej w Journal of Materials Chemistry oraz [H13] pt. „*New Trends in Electrochemical Capacitors*” opublikowanej w Advances in Inorganic Chemistry opisane zostało zjawisko tzw. pseudopojemności, którego źródłem jest roztwór elektrolitu.

Natomiast w pracy [H11] pt. „*The effect of halide ion concentration on capacitor performance*” opublikowanej w Journal of Applied Electrochemistry wykazano, że stężenie roztworu zawierającego anion aktywny w układzie redoks (zastosowano roztwór NaI), ma kluczowy wpływ na charakterystykę pojemnościową oraz propagację ładunku. Wykazano, że zależność ta nie jest liniowa, co jest efektem tworzenia się struktur polijodkowych i blokowania porowatej elektrody węglowej. Stwierdzono, że stężenie winno być odpowiednio dobrane, tak aby aktywność pary redoks znajdowały się w odpowiednim zakresie potencjałów, preferowanym w tym wypadku przez elektrodę dodatnią kondensatora. Wyprowadzoną już wcześniej w Pracowni dla wodnych roztworów jodków koncepcję rozwinęto najpierw o roztwory jodków z różnymi kationami (Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+), a następnie o różne stężenia anionu jodkowego co otworzyło cały szereg możliwości „sterowania” właściwościami użytkowymi kondensatorów. Ponadto w pracy [H12] o charakterze przeglądowym opisano, że można dokonać sprzężenia aktywności pary jodek/jod z procesem elektrosorpcji wodoru (pochodzącego z częściowego rozkładu elektrolitu) na elektrodzie ujemnej.

Prace te są ciekawą koncepcją indukowania efektu pseudopojemności.

W pracach [H12] oraz [H10] pt. „*Strategies for enhancing the performance of carbon/carbon supercapacitors in aqueous electrolytes*” zamieszczonej w Electrochimica Acta wskazano, że możliwe jest sprzężenie dwóch par redoks, pod warunkiem, że potencjały ich aktywności są od siebie w odpowiedniej „odległości”.

W pracy [H10] przedstawiono koncepcję układu oscylacyjnego redoks, w którym można zastosować. W kondensatorze zaproponowano sprzężenie par $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ i $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Opisany układ, który oprócz zwiększonej pojemności, wykazywał również tendencję do oscylacji.

Natomiast w pracy [H9] pt. „*Interfacial redox phenomena for enhanced aqueous supercapacitors*” zamieszczonej w Journal of the Electrochemical Society Habilitant zaprezentował zastosowanie spektroskopii Ramana do badań procesów pojemnościowych i faradajowskich zachodzących na elektrodach węglowych pracujących w środowisku wodnym w trybie *operando*. Jest to duże osiągnięcie i daje pełne spektrum informacji na temat poszczególnych etapów reakcji i zmian w trakcie przebiegu procesu. W trakcie badań *operando* zostały zaproponowane reakcje oraz procesy zachodzące na obu elektrodach kondensatora podczas jego funkcjonowania.

Praca [H8] pt. „*Hybrid aqueous capacitors with improved energy/power performance*” opublikowana w Progress in Natural Science: Materials International stanowi eksperymentalne potwierdzenie koncepcji przedstawionej w pracy [H9]. Wyniki uzyskano dzięki zastosowaniu nowego narzędzia - elektrochemicznej spektroskopii mas w trybie *operando* (OEMS) - wprowadzonej do badań nad kondensatorami elektrochemicznymi z możliwością śledzenia zachodzących procesów na poszczególnych elektrodach.

Prace [H7] pt. „*Ageing phenomena in high-voltage aqueous supercapacitors investigated by in situ gas analysis*” oraz [H6] pt. „*Influence of aqueous electrolyte concentration on parasitic reactions in high-voltage electrochemical capacitors*” opublikowane w Energy and Environmental Science Energy i Environmental Science i w Energy Storage Materials prezentują po raz pierwszy zastosowanie OEMS w aplikacji kondensatorowej. Zostały przedstawione przełomowe wyniki, które pozwoliły ustalić procesy zachodzące na elektrodach w zależności warunków ładowania ogniwa z jednoczesnym określeniem roli w tych procesach jaką odgrywają wodór i tlen. W pracy [H6] wykazano dodatkowo jaki ma wpływ na te procesy lepkość roztworu elektrolitu i stężenie jego składników.

Praca [H3] pt. „*Comparative operando study of degradation mechanisms in carbon-based electrochemical capacitors with Li_2SO_4 and LiNO_3 electrolytes*” opublikowana w Carbon jest kontynuacją badań z wykorzystaniem metody OEMS, z jednoczesnym użyciem spektroskopii ramanowskiej *operando*. W pracy tej określono wpływ anionu azotowego (V) na elektrochemiczną sorpcję wodoru na elektrodzie węglowej. Dodatkowo, praca [H3] potwierdza wcześniejsze przypuszczenia, że układy, które są podobne pod względem charakterystyki elektrochemicznej i składu mogą tracić swoje właściwości w różny sposób oraz na skutek różnych przyczyn.

Praca [H5] pt. „*Around the thermodynamic limitations of supercapacitors operating in aqueous electrolytes*” zamieszczona w Electrochimica Acta jest pracą koncepcyjną, w której wykazano wpływ pH oraz udział nadpotencjałów wydzielania tlenu i wodoru przy wartości maksymalnego napięcia pracy kondensatora elektrochemicznego.

Praca [H4] „*Thiocyanates as attractive redox-active electrolytes for high-energy and environmentally friendly electrochemical capacitors*” opublikowana w Physical Chemistry Chemical Physics jest propozycją zastosowania tzw. pseudohalogenków jako potencjalnych składników aktywnych redoks w elektrolicie. Zastosowanie elektrolitów na bazie anionu rodankowego pozwoliło na uzyskanie bardzo wysokiej trwałości cyklicznej, osiągającej

wartości pełnych 100 000 cykli ładowania/wyładowania. Świadczy to o doskonałej odwracalności procesu redoks.

Praca [H2] pt. „*Sustainable materials for electrochemical Capacitors*”, została napisana na zaproszenie Edytora czasopisma *Materials Today*. Artykuł ten jest podsumowaniem dokonań Pracowni osiągniętych w obszarze materiałów elektrodowych oraz prezentuje stanowisko Autorów w kontekście wykorzystania biomasy jako prekursora materiałów węglowych. Praca ta zawiera dodatkowo komentarz na temat tzw. „dobrych praktyk” w obszarze przedstawiania danych elektrochemicznych dotyczących kondensatorów elektrochemicznych.

W skład rozprawy habilitacyjnej wchodzi 14 artykułów. Wszystkie te publikacje są wieloautorskie przy czym w dwóch pracach współautorzy są równi lub młodszy stopniem naukowym Habilitanta. Średni udział w artykułach dr inż. Krzysztofa Fica wynosi ok. 45% (50 % i więcej w 5 publikacjach), przy czym w 6 pracach Habilitant jest na pierwszym miejscu, a w 6 występuje jako autor korespondencyjny. Z materiałów wynika, że w artykułach wchodzących w skład rozprawy dr Krzysztof Fic ma wkład wiodący. W związku z tym, można przyjąć, że wszystkie przedstawione w rozprawie publikacje są efektem inicjatywy i pracy twórczej Habilitanta. W tej sytuacji nie można mieć żadnych wątpliwości o samodzielności naukowej dr inż. Krzysztofa Fica. Sumaryczny IF tych prac wynoszący ponad 90 świadczy o bardzo wysokim poziomie naukowym rozprawy. Załączony do publikacji komentarz Habilitanta stanowi pozytywny sprawdzian dojrzałości naukowej i samodzielności autora, który wykazał się bardzo dobrą znajomością aktualnego stanu wiedzy z zakresu uprawianej dyscypliny. Sama rozprawa jak i pozostałe prace nie wchodzące bezpośrednio w jej skład, również świadczą o umiejętności dr inż. Krzysztofa Fica w formułowaniu i rozwiązywaniu problemów naukowych o charakterze ogólnym, znaczącym dla rozwoju uprawianej dyscypliny. Nie mam zastrzeżeń merytorycznych do rozprawy i zgadzam się z wnioskami i interpretacją wyników dokonanych przez Habilitanta. Chciałbym zwrócić uwagę na szeroki wachlarz nowoczesnych badawczych metod i technik fizykochemicznych wykorzystywanych przez dr inż. Krzysztofa Fica w czasie realizacji rozprawy. Dużym wkładem w te badania i jednocześnie dużym osiągnięciem jest równoległe połączenie technik elektrochemicznych z metodą OEMS, z jednoczesnym użyciem spektroskopii ramanowskiej *operando*.

Uważam, że tematyka podjęta w rozprawie habilitacyjnej dr inż. Krzysztofa Fica jest nie tylko bardzo ważna i aktualna z punktu widzenia tylko badań podstawowych, ale także aplikacji uzyskanych rezultatów.

Dorobek dr inż. Krzysztofa Fica w sumie stanowi 50 publikacji (wg. Scopus), w tym 25 artykułów po uzyskaniu doktoratu i opublikowanych w najlepszych czasopismach z listy JCR, 4 monografii i artykułów przeglądowych oraz imponującej liczby 23 zgłoszeń patentowych i 16 uzyskanych patentów. Jest współautorem 35 prezentacji wygłoszonych głównie na forum międzynarodowym.

Dr inż. Krzysztof Fic odbył 7 staży naukowych m.in. w CNRS-Orleans de Recherche Divisee we Francji i Instytucie im. Heyrovskiego w Pradze, w tym dwa pół roczne na Uniwersytecie w Osace oraz Solvay Research and Innovation w Brukseli.

Przebieg kariery zawodowej oraz dorobek niewątpliwie świadczą o dojrzałości i samodzielności naukowej Habilitanta. Imponujący jest także sumaryczny IF prac opublikowanych po doktoracie, który wynosi ok. 155, a 241 razem z pracami przed doktoratem. Wszystkie artykuły, z których większość nie ma więcej niż 10 lat, są opublikowane w najlepszych czasopismach o międzynarodowym obiegu takich jak *Energy and Environmental Science*, *Materials Today*, *Carbon*, *Journal of Power Sources*, *Electrochimica Acta* itp. . Prace te mają już ponad 1800 cytowań (ok. 1400 bez autocytowań) co przy indeksie Hirscha 19 (według bazy Scopus) stanowi znakomite osiągnięcie na tym etapie kariery naukowej. Świadczy to także o bardzo dobrym poziomie publikacji i prac prowadzonych

w pracowni naukowej, w której pracuje habilitant i na pewno duży wpływ na te parametry ma także międzynarodowy prestiż Pracowni kierowanej przez profesor Elżbietę Frąckowiak. Dr inż. Krzysztof Fic realizował jako kierownik 7 projektów badawczych (w tym 1 międzynarodowy). W 3 projektach Habilitant był głównym wykonawcą. Muszę zaznaczyć, że dr inż. Krzysztof Fic cieszy się autorytetem w międzynarodowym środowisku naukowym, o czym świadczy częste jego zapraszanie (ponad 90 razy) do recenzowania artykułów przez redakcje najlepszych czasopism naukowych. Ponadto dr inż. Krzysztof Fic uczestniczył w wielu zespołach opiniujących i konkursowych. Jako recenzent Komisji Europejskiej oraz NCBIr opiniował kilkadziesiąt projektów naukowych.

Podsumowując dotychczasowy dorobek oraz działalność naukową i innowacyjną dr inż. Krzysztofa Fica można jednoznacznie stwierdzić, że stanowią one bezsprzecznie istotny wkład do stanu naszej wiedzy o materiałach elektrodowych w elektrochemicznych źródłach prądu oraz zachodzących w nich procesach elektrodowych. Znaczenia tej problematyki, chociażby z punktu widzenia praktycznych rozwiązań, szczególnie w kondensatorach elektrochemicznych nie sposób przecenić przy obecnym rozwoju energetyki i motoryzacji. Nie mam także uwag co do tekstu i znajdujących się w nim sformułowań językowych.

Należy także podkreślić aktywność dydaktyczną i popularyzatorską Habilitanta. Dr inż. Krzysztof Fic był kierownikiem 31 prac inżynierskich i inżynierskich. Dr inż. Krzysztof Fic jest promotorem pomocniczym 3 prac doktorskich.

Po zapoznaniu się z materiałami związanymi z przewodem habilitacyjnym dr inż. Krzysztofa Fica uważam, że rozprawa stanowi ważny wkład w badania podstawowe oraz technologię elektrochemicznych źródeł prądu, w tym kondensatorów elektrochemicznych. Rozprawa spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym w myśl ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych. Rozprawa ta oraz całkowity dorobek naukowy i działalność kandydata uzasadniają nadanie dr inż. Krzysztofowi Ficowi stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych w dyscyplinie technologia chemiczna. Wobec tego pozwalam sobie przedłożyć Radzie Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej wniosek o dopuszczenie dr inż. Krzysztofa Fica do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.



Prof. Andrzej Czerwiński