



dr hab. inż. Andrzej Nowak
Prof. PG

Gdańsk, 23.12.2023

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Małgorzaty Skorupskiej pt. *„Otrzymywanie i charakterystyka katalitycznych materiałów węglowych zawierających heteroatomy azotu oraz ocena ich przydatności jako materiału elektrodowego w bateriach typu metal-powietrze oraz superkondensatorach”*

Recenzję sporządzono na podstawie pisma Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, prof. dr hab. Iwony Łakomskiej z dnia 16 listopada 2023 w oparciu o wynik posiedzenia Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika.

Wspomniana powyżej dysertacja Pani mgr Małgorzaty Skorupskiej została wykonana w Katedrze Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy, Zespole Technologii Wodorowych i Magazynowania Energii pod kierunkiem Pani dr hab. Anny Ilnickiej jako promotorki oraz Pana prof. dr hab. Jerzego P. Łukaszewicza jako promotora pomocniczego.

Praca dotyczy zagadnień związanych z wciąż rozwijającą się tematyką materiałów stosowanych w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii elektrycznej. W obrębie zainteresowań Autorki są przede wszystkim materiały, które mogą być wykorzystane jako katoda w bateriach typu metal-powietrze, z uwagi na katalityczne właściwości reakcji redukcji tlenu (ORR), lub jako elektrody w superkondensatorach, ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą.

Energia elektryczna jest jednym z najważniejszych czynników współczesnego życia. To serce współczesnej gospodarki. Globalne zapotrzebowanie na energię rośnie bardzo szybko i jest jednym z kluczowych powodów, dla których emisja CO₂ jest również bardzo wysoka. Ma to wpływ na zmianę klimatu i zanieczyszczenie. Dekarbonizacja energii elektrycznej mogłaby stanowić platformę do ograniczenia emisji dwutlenku węgla. Co więcej, energia odnawialna może zapewnić każdemu dostęp do energii elektrycznej. Odnawialne źródła energii rozwijają

się szybko, ale nie na tyle, aby zaspokoić wymagania światowego zapotrzebowania na energię elektryczną. Przewiduje się, że w 2024 r. produkcja energii elektrycznej z paliw kopalnych pokryje 40% dodatkowego zapotrzebowania, resztę zaś stanowić będzie energia jądrowa. Oczekuje się zatem, że w 2024 r. emisje gazów cieplarnianych z sektora energii elektrycznej wzrosną o 2,5%. Choć energia odnawialna rośnie w imponujący sposób, problem polega na tym, że nadal nie jest tam, gdzie należy ją skierować, aby osiągnąć zerową emisję netto. Dodatkowo, wzrost energii uzyskanej ze źródeł odnawialnych skutkuje koniecznością jej zmagazynowania. Zatem otrzymanie wydajnego materiału elektrodowego w akumulatorach metalowo-powietrznych czy też superkondensatorach jest jak najbardziej pożądany.

Wiele ośrodków, zarówno akademickich jak i przemysłowych, zajmuje się obecnie badaniami nad wykorzystaniem materiałów elektrodowych, pozbawionych metali ciężkich, do reakcji redukcji tlenu. Tematyka badawcza Pani mgr Małgorzaty Skorupskiej wpisuje się w nią wręcz idealnie.

Praca doktorska jest przedłożona w formie tzw. spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych i liczy 166 stron. W skład tego zbioru wchodzi 5 pozycji, z czego cztery to publikacje o charakterze eksperymentalnym, a jedna to przegląd literaturowy dotyczący metod modyfikacji materiałów węglowych domieszkowanych atomami azotu. Indeks Hirscha Doktorantki to 10, a współczynnik oddziaływani IF (ang. *impact factor*) 5 publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej to 22,036 (z dnia 23.12.2023), co daje wartość średnią ok 4,4. Liczba współautorów jest w przedziale 3-4, co jest wartością bardzo niską, w pozytywnym tego słowa znaczeniu. Należy podkreślić, że we wszystkich 5 publikacjach Doktorantka jest pierwszym autorem, a w jednym osobą wskazaną do korespondencji.

Do rozprawy dołączone zostały oświadczenia współautorów, z których wynika, że Pani Małgorzata Skorupska mogła być głównym badaczem oraz mogła odegrać znaczącą rolę w planowaniu eksperymentów, analizie i interpretacji wyników oraz tworzeniu wersji końcowej publikacji wliczając odpowiedzi na recenzje. Mogła, ale nie musiała, gdyż brak jest jakiegokolwiek oświadczenia Doktorantki w tym temacie.

Zasadnicza część pracy liczy 49 stron. Znaleźć tu można m.in. wprowadzenie, hipotezy badawcze oraz cel rozprawy doktorskiej, część eksperymentalną, podsumowanie i wnioski. Kolejne strony zawierają wykaz publikacji naukowych wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, literaturę, streszczenie w j. polskim oraz w j. angielskim, oświadczenia współautorów oraz dorobek naukowy Doktorantki.

We wprowadzeniu Doktorantka zaznajamia czytelnika z problemem wzrostu zapotrzebowania na energię elektryczną. Wskazuje i opisuje systemy do konwersji i magazynowania energii ze szczególnym uwzględnieniem materiałów będących katalizatorami reakcji redukcji tlenu. W końcowej części tego rozdziału znajduje się podsumowanie wypunktowujące najważniejsze aspekty związane z wpływem materiałów katalitycznych dla reakcji ORR na zrównoważony rozwój i środowisko naturalne. Do tej części pracy mam kilka uwag/komentarzy:

1. Dlaczego w reakcji redukcji tlenu w środowisku alkalicznym (1a, 1b) brak jest po lewej stronie równania jonów OH^- , podczas gdy dla reakcji w środowisku kwaśnym (2a, 2b) są obecne jony H^+ ? (str. 7)
2. W równaniu 2a jest błąd w zapisie (po prawej stronie równania powinna być jedna cząsteczka nadtlenu wodoru) (str. 7).
3. Grupa OH to grupa hydroksylowa lub wodorotlenowa, a nie wodorotlenkowa (str. 8).
4. Co Pani rozumie pod pojęciem kondensator dwuwarstwowy? Czy nie chodziło czasem o kondensator warstwy podwójnej? (str. 9)
5. Podobnie termin pseudosuperkondensator w odniesieniu do PC (ang. pseudo-capacitor) jest pojęciem nefachowym. Prawidłowa nazwa to kondensator pseudopojemnościowy (str. 9).
6. Reakcja utlenienia/redukcji to w j. polskim reakcja redoks, a nie redox (str.10, gdzie są obie formy zapisu).

Kolejny rozdział to postawienie hipotezy badawczej, że odpowiednio ukierunkowana modyfikacja materiału węglowego poprzez wpływ na jego morfologię i skład chemiczny spowoduje poprawę jego właściwości elektrodowych pod kątem reakcji redukcji tlenu. Modyfikację przeprowadzono wykorzystując:

- a) promieniowanie mikrofalowe – celem rozwarstwienia płaszczyzn grafenowych
- b) dodatek matrycy twardej – aby rozwinąć powierzchnię syntezowanego materiału
- c) dodatek kwasu ortofosforowego – co miało doprowadzić do wzrostu porowatości i aktywować materiały grafenowe
- d) wprowadzenie atomów azotu ze źródeł odnawialnych w formie domieszki

Zmodyfikowane materiały węglowe przetestowano elektrochemicznie w reakcji redukcji tlenu oraz jako materiał elektrodowy zdolny do gromadzenia ładunku elektrycznego przy konstrukcji superkondensatora.

Rozdział 3 to część eksperymentalna, w której Doktorantka przedstawiła wyniki 4 prac naukowych wraz z dyskusją wyników. Z uwagi na fakt, że praca D1 to przegląd literaturowy, nie ma w niej omówienia wniosków uzyskanych z własnych badań naukowych. Stąd, nie ma opisu tej pracy w tym rozdziale. W publikacji D2 Pani mgr Małgorzata Skorupska przeprowadziła analizę wpływu rozpuszczalnika oraz promieniowania mikrofalowego na właściwości katalityczne ekspandowanego grafitu w reakcji redukcji tlenu. Innowacja pracy polegała na użyciu alg jako prekursora azotu przy modyfikacji materiału elektrodowego. Praca D3 to kontynuacja tematyki badawczej wykorzystującej materiały węglowe w ORR, a konkretnie grafenu. Doktorantka przeprowadziła charakterystykę fizykochemiczną materiału elektrodowego otrzymanego poprzez wykorzystanie CaCO_3 jako matrycy twardej oraz azodikarboimidu jako źródła azotu. Założona hipoteza badawcza, że obecność CaCO_3 spowoduje rozwinięcie powierzchni właściwej materiału nie została potwierdzona. Publikacja D4 to powtórzenie *modus operandi* zaprezentowanego w pracy D3, tj. wykorzystanie matrycy twardej (Na_2CO_3) oraz związków organicznych będących nośnikami azotu (żelatyna i chitozan). W tym przypadku, hipoteza badawcza, z wykorzystaniem Na_2CO_3 jako matrycy, została potwierdzona. W publikacji D5 przedstawiono szczegółową analizę wpływu dodatku grafenu lub chitozanu przy jednoczesnym użyciu H_3PO_4 na właściwości elektrodowe sacharozy poddanej karbonizacji jako materiału elektrodowego przy konstrukcji superkondensatora.

Ta część jest poprawna, niemniej obecne są pewne nieścisłości:

7. Jest wiele prac traktujących o eksfoliowaniu grafenu z jednoczesnym domieszkowaniem atomami azotu, które powstały przed rokiem 2021 np. Domga i inni w *Electrochimica Acta* 341 (2020) 135999 i literatura tam zawarta.
8. Podpisy na Rys. 1 powinny być w całości w języku polskim (str. 18).
9. Skąd obecność azotu w materiale bez dodatku alg po pirolizie (str. 20)? Jeżeli źródłem atomów azotu jest użyty gaz (N_2) to znaczy, że nie spełnił on swojej funkcji jako gazu obojętnego. Czy nie rozważano użycia Ar? Cena Ar technicznego i N_2 technicznego są zbliżone.
10. Brak wykresów dla serii B w publikacji mógł być uzupełniony w rozprawie. Stwierdzenie, że „krzywe LSV dla próbek serii 1B-T (...) wykazują typową dwuelektronową ścieżkę redukcji tlenu...” (str. 22/23) jest niewystarczające.
11. Analiza XPS nie jest najlepszym wyborem przy określaniu składu materiału. Lepiej byłoby skorzystać z analizy elementarnej do wykrywania C, N, O i H (str. 27)
12. Jaki był cel natlenienia elektrolitu, a potem jego odtlenienia poprzez przepuszczenie N_2 ?

13. Wyniki elektrochemiczne sugerują, że im mniej azotu tym wyższy potencjał ORR (str. 29). Czy sprawdzono, jak przedstawiały się wyniki elektrochemiczne dla próbki bez dodatku alg dla czasu przebywania w reaktorze mikrofalowym wynoszącym 60 lub 90 minut?
14. Jeżeli proporcja CaCO_3/ADC nie ma aż tak dużego wpływu na właściwości katalityczne w reakcji ORR to co ma, temperatura? Dlaczego w publikacji pokazano XPS próbki 2-NFG-7, która miała gorsze parametry pracy (str. 104)?
15. Węgiel nie jest pierwiastkiem bardziej elektroujemnym niż azot (str. 31)
16. W jaki sposób wyliczona została odległość między warstwami grafenowymi? (str. 34)
17. Brakuje wykresów porównawczych dla GNPs (str. 38), stąd wyniki pokazane na Fig. 5 (str. 115) są zastanawiające, zwłaszcza, że dołączony jest tzw. suplement, w którym również nie ma tych wyników.
18. Zdanie rozpoczynające się od „W celu dokładnego ustalenia składu pierwiastkowego (...) wykorzystano technikę XPS” (str. 43) jest wątpliwe jeżeli chodzi o wybór techniki, patrz pkt. 11.
19. Nie bardzo rozumiem różnice w interpretacji Rys. 13a i Rys. 9b. Na obu wykresach widoczny jest sygnał przy ok 286.5 eV. W pracy D4 przypisano mu możliwość istnienia oddziaływań między C-O lub C-N, podczas gdy w D5 już tylko C-O. Skąd tak różna interpretacja, skoro w obu przypadkach użyto chitozanu jako nośnika azotu? Czy jest to kwestia temperatury karbonizacji?
20. Analogicznie jeżeli chodzi o dopasowanie dla orbitalu 1s N (Rys. 13c i Rys. 9d). Tu akurat energii wiązania przy ok 401 eV przypisano obecność oddziaływania N-Q (str. 44), zaś dla na str. 36 jest to wiązanie przy ok 402 eV? Czy ta różnica jest spowodowana różną temperaturą karbonizacji?
21. Co Pani rozumie pod pojęciem impedancja elektrochemiczna?
22. We wzorze (2) na str. 45 jest błąd w zapisie.
23. Definicja symbolu m jest błędna w tekście (str. 45) jednak prawidłowa w publikacji (str. 131).
24. Dlaczego dla gęstości prądowej $j = 0.1 \text{ mA g}^{-1}$ ładunek procesu utlenienia jest dużo wyższy niż procesu redukcji?
25. W bardzo lakoniczny sposób zinterpretowano wyniki uzyskane z elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Linia pionowa przy niskich częstotliwościach wskazuje na blokujący charakter elektrody i brak reakcji redoks na granicy faz elektroda elektrolit.
26. Co Pani rozumie pod pojęciem „idealna pojemność” przy niskich częstotliwościach?

W podsumowaniu recenzji stwierdzam, że rozprawa stanowi bardzo istotny wkład w badania nad materiałami węglowymi w układach do magazynowania energii opartymi na akumulatorach typu metal-powietrze czy w superkondensatorach. Prezentowana praca nie ogranicza się do syntezy materiału elektrodowego różnymi technikami, ale wykracza poza nią, obejmując poprawę zarówno jego właściwości elektrodowych, jak również optymalizację składu poprzez dodatek różnych źródeł nośników azotu. W trakcie realizacji postawionej hipotezy badawczej Pani Małgorzata Skorupska osiągnęła swoje cele. Otrzymała różne materiały na bazie węgla, których zastosowanie w magazynowaniu energii elektrycznej zostało potwierdzone. Doktorantka wykazała się umiejętnością prowadzenia prac eksperymentalnych, doboru odpowiednich technik badawczych, umiejętnością dyskusji uzyskanych wyników na tle literatury przedmiotu oraz wyciągania wniosków na podstawie uzyskanych wyników. Sposób prowadzenia dyskusji w rozprawie świadczy o dojrzałości badawczej Doktorantki.

Reasumując, pomimo pewnych krytycznych komentarzy, stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska zawiera istotne elementy nowości naukowej i spełnia wszystkie ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w art. 187 Ustawy z dn. 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. z 2023 r., poz. 742 z późn. zm.). Zwracam się zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu z prośbą o dopuszczenie pani mgr Małgorzaty Skorupskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z poważaniem,



Dr hab. inż. Andrzej Nowak, Profesor PG



dr hab. inż. Andrzej Nowak
Prof. PG

Gdańsk, 23.12.2023

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej
mgr Małgorzaty Skorupskiej**

Rozprawa doktorska Pani mgr Małgorzaty Skorupskiej zdecydowanie przewyższa ogólnie przyjęte standardy stawiane pracom doktorskim. Praca wyróżnia się szeroką tematyką oscylującą w obrębie materiałów węglowych jako katod w akumulatorze metalowo-powietrznym lub jako materiałów elektrodowych do konstrukcji superkondensatora. Uzyskane wyniki mają bardzo wysoką wartość poznawczą zarówno pod kątem naukowym jak i aplikacyjnym. Współautorstwo w patencie jest dobrym prognostykiem skomercjalizowania uzyskanych wyników badań. Najważniejsze osiągnięcie pracy to otrzymanie materiałów węglowych domieszkowanych azotem jako katalizatorów reakcji redukcji tlenu. Doktorantkę wyróżnia bardzo bogaty dorobek publikacyjny: 19 publikacji (2280 pkt wg MEN) o łącznym IF=90,872 i wysoki indeks Hirscha wynoszący 10. W 6 publikacjach Pani Małgorzata Skorupska jest pierwszą autorką, co świadczy o jej dojrzałości naukowej, a jest ewenementem na tym etapie kariery naukowej.

W związku z powyższym **wniosuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu Mikołaja Kopernika o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani Małgorzaty Skorupskiej.**

Andrzej Nowak

