



RECENZJA

pracy doktorskiej **mgr Małgorzaty Skorupskiej**

p.t.: „**Otrzymywanie i charakterystyka katalitycznych materiałów węglowych zawierających heteroatomy azotu oraz ocena ich przydatności jako materiału elektrodowego w bateriach typu metal–powietrze oraz w superkondensatorach**”

wykonanej w Katedrze Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu

promotor rozprawy: **Dr. hab. Anna Ilnicka, prof. UMK**

promotor pomocniczy: **Prof. dr Hab. Jerzy P. Łukaszewicz**

Wydział Chemii

Tematyka i cel pracy

Materiały węglowe, ze względu na różnorodność możliwych struktur i wynikających z nich właściwości są intensywnie i ekstensywnie badane zarówno w ośrodkach naukowych, jak i przemysłowych. Materiały węglowe dzięki różnym typom hybrydyzacji atomów węgla, łatwej funkcjonalizacji, tworzeniu różnowymiarowych struktur przestrzennych dają możliwości dostrajania właściwości syntezowanych materiałów do zamierzonych zastosowań. Dodatkowo, niezwykle ważną cechą materiałów węglowych jest ich niska cena wytwarzania. Cechy te sprawiają, że materiały węglowe wykorzystywane są z powodzeniem w niemalże wszystkich dziedzinach przemysłu.

W ostatnich dekadach, opublikowano wiele prac wykazujących możliwości sterowania w szerokim zakresie właściwościami elektronowymi, sorpcyjnymi, porowatością, zwilżalnością powierzchni czy właściwościami mechanicznymi materiałów węglowych. Doprowadziło to do dynamicznego wzrostu badań w kontekście ich zastosowań do wytwarzania materiałów elektrodowych. Ze względu na niezwykle istotne implikacje praktyczne, należy w tym miejscu podkreślić wagę tych możliwości. Układy magazynowania

ul. Ingardena 3

PL 30-060 Kraków

tel. +48(12) 633 63 77

fax +48(12) 634 05 15

sekretar@chemia.uj.edu.pl

www.chemia.uj.edu.pl

i konwersji energii stanowią bowiem jedne z największych wyznań współczesnego technicyzowanego świata. Stawia to poważne motywacje i wyzwania dla badaczy w dziedzinach fizykochemii powierzchni i materiałów, czy nanotechnologii materiałów węglowych.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Skorupskiej bezpośrednio wpisuje się w te bardzo współczesne i ważne nurty badawcze. Poświęcona jest bowiem zagadnieniom związanym z opracowaniem nowych materiałów węglowych zawierających heteroatomy azotu, ich charakterystyce oraz eksploracji praktycznego potencjału dla ich zastosowań jako materiałów elektrodowych.

Opis ogólny

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Małgorzaty Skorupskiej została opracowana w postaci przewodnika do cyklu pięciu powiązanych ze sobą tematycznie artykułów naukowych. Wspólną osią tych prac są materiały węglowe, do których wprowadzono heteroatomy azotu, ich synteza i charakterystyka oraz badanie reaktywności. Tekst pracy doktorskiej został zredagowany w 10-ciu rozdziałach mieszczących się na 166 stronach, przy czym cykl pięciu publikacji zajmuje 90 stron (od str. 51 do 140).

Ogólnie praca zawiera ciekawy materiał badawczy zarówno w domenie projektowania materiałów katalitycznych i elektrodowych, ich metod syntezy, charakterystyki, jak i badań elektrochemicznych. W rozdziale 1 znajduje się krótkie wprowadzenie w tematykę rozprawy, poświęcone zastosowaniom materiałów węglowych w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów reakcji ORR, klasyfikacji superkondensatorów, aktywacji materiałów węglowych oraz racjonalnych przesłanek do opracowania nowych materiałów węglowych do zastosowań w magazynowaniu i konwersji energii.

W rozdziale 2 Autorka zwięźle definiuje hipotezy badawcze oraz szczegółowe cele rozprawy doktorskiej. Następnie w części eksperymentalnej (rodz. 3) Autorka omawia wybrane wyniki dzieląc je na cztery podrozdziały, poświęcone różnym zagadnieniom związanym z materiałami węglowymi m.in.

w kontekście reakcji ORR: badaniom wpływu środowiska (rozpuszczalniki) i mikrofal (podrozdz. 3.1.1.), modyfikacji struktury poprzez zastosowanie twardych szablonów (podrozdz. 3.1.2.), wykorzystania do syntezy naturalnych nośników azotu: żelatyny i chitozanu (podrozdz. 3.1.3.) oraz badaniom wpływu kwasu fosforowego(V) i chitozanu na strukturę i właściwości materiałów węglowych do zastosowań jako elektrody w superkondensatorach (podrozdz. 3.1.4.). Rozdział 4 stanowi jednostronicowe podsumowanie badań wraz z najważniejszymi wnioskami. W rozdziale 5 zebrano pięć anglojęzycznych publikacji będących podstawą rozprawy, każdy z artykułów poprzedzony jest abstraktem w języku polskim. Następnie Autorka zamieściła spis odnośników literaturowych zawierających 63 pozycje (przy czym w artykule przeglądowym D1 znajduje się 213 pozycji). Pracę kończą streszczenia w języku polskim i angielskim (rozd. 7 i 8), oświadczenia współautorów (rodz. 9) oraz spis imponującego, jak na ten etap kariery, dorobku naukowego Autorki (rodz. 10).

Uzyskane w ramach pracy doktorskiej wyniki są ciekawe, solidne, kompleksowe, dobrze udokumentowane i stoją na dobrym poziomie naukowym. W tym miejscu pragnę nadmienić, że układ pracy nastręczył mi pewnych kłopotów w jej czytaniu. Brakło mi na początku rozdziału wstępnego opisującego układ pracy i objaśniającego jej oś strukturalną aby czytelnik wiedział jak pracę tę należy czytać. Podczas gdy przewodnik czyta się dobrze (liczba pomyłek i drobnych błędów językowych jest minimalna), to załączone reprodukcje publikacji mają zbyt małe rozmiary czcionki. Ponadto pewną niezręczność stanowi moim zdaniem zamieszczenie w komentarzu niektórych rysunków i schematów zawierających podpisy w języku angielskimi – w rozprawie doktorskiej powinno być jednak spójnie.

Uwagi szczegółowe

Zważywszy na ogromną liczbę publikacji dotyczącą materiałów węglowych i biorąc pod uwagę ograniczenia czasu i miejsca związanych z realizacją doktoratu przegląd literaturowy jest skazany na pewną wybiórczość, nie mniej jednak Autorka wybrała niezbędne informacje osadzające przeprowadzone badania w kontekście opublikowanych już prac.

Nawiasem mówiąc bardzo dobrym wstępem do pracy doktorskiej jest przeglądowa publikacja D1, w której można znaleźć kompleksowy i rzetelny przegląd literaturowy poświęcony problematyce materiałów węglowych domieszkowanych azotem jako materiałów elektrokatalitycznych w reakcji ORR. Przegląd literaturowy, a zwłaszcza opublikowany artykuł przeglądowy, wskazuje też bezpośrednio na hipotezy badawcze i cele pracy doktorskiej, które zostały jasno sformułowane.

W przewodniku brakło mi spisu symboli wszystkich preparatów oraz typowego dla prac doktorskich rozdziału poświęconego stosowanym metodom badawczym. Co prawda, opisy poszczególnych metod można znaleźć w zamieszczonych publikacjach, ale trudno jest wywnioskować, które prace eksperymentalne Autorka wykonywała samodzielnie, oraz na jakim poziomie metodologicznym analizowała otrzymane wyniki.

Praca doktorska to cykl pięciu artykułów opublikowanych w czasopiśmie anglojęzycznych: *Processes*, *RSC Advances*, *Nanomaterials* oraz 2 prace w *Scientific Reports*. Wszystkie czasopisma znajdują się na liście *Journal Citation Report*. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) publikacji z cyklu doktorskiego wynosi ponad 22, co daje przyzwoity średni IF na publikację powyżej 4. Wszystkie prace przed opublikowaniem przeszły proces recenzencki i ocenę edytorską, co wskazuje na uznanie otrzymanych wyników również w środowisku międzynarodowym.

Do najciekawszych wyników, definiujących osiągnięcia recenzowanej rozprawy doktorskiej i zarazem wskazujące na zawarte w niej elementy nowości, można zaliczyć:

1. Opracowanie metod syntezy i wykonanie preparatyki szeregu nanomateriałów węglowych zawierających heteroatomy azotu.
2. Ustalenie zależności pomiędzy zastosowaniem szeregu czynników (modyfikatorów, aktywatorów) oraz różnych parametrów i warunków preparatyki a użytkowymi właściwościami otrzymywanych układów, (powierzchnia właściwa, porowatość, rodzaj generowanych grup funkcyjnych, aktywność w reakcji ORR, czy właściwości elektronowe

powierzchni – tworzenie warstwy podwójnej i uzyskiwanie zwiększonej pojemności elektrycznej).

3. Wykonanie testów elektrochemicznych i wykazanie potencjału aplikacyjnego opracowanych materiałów oraz że optymalizacja warunków preparatyki prowadzi do pożądanego czteroelektronowego mechanizmu reakcji ORR.
4. Wykazanie możliwości zastosowania opracowanych materiałów jako elektrod do budowy superkondensatorów.
5. Poszerzenie ogólnej wiedzy w zakresie projektowania, preparatyki, charakterystyki i testowania materiałów węglowych zawierających heteroatomy azotu.

W trakcie czytania tekstu dysertacji natrafiłem na kilka drobnych niezręczności. Intencją moją nie jest wyliczanie ich wszystkich. Podając poniżej kilka przykładów, chcę zwrócić uwagę Autorki, aby redagując kolejne teksty opisujące wyniki badań mogła się przed nimi ustrzec:

str. 7: *”... adsorpcji cząsteczek OOH i dalsze rozerwanie wiązań O-O ...”*,

str. 9 *”... przyczynić się także się do poprawy ...”*, *”... zależy od potencjału energii powierzchniowej ...”*,

str. 10 *”... na zjawisku pseudopojemności, która jest procesem...”*

„... energia ... powstaje poprzez energię wiązań ...”,

str. 14 *”... struktury elektronicznej ...”*, *”Heteroatomy azotu stworzą centra aktywne ...”*,

str. 21, 22, i 29 i dalej *„... piki katodowe...”*,

str. 32 *„... zdolności katalityczne...”*,

str. 42 *„... mają gładką strukturę...”*,

str. 45 *„... szczegółową charakteryzację...”*,

str. 46 *„... wielkość porów powinna być większa niż jony elektrolitu.”*

W tekście nadużywane jest słowo „odpowiednio” Np. w rozdz. 4, w jednym tylko zdaniu, użyto go aż 4 razy. Zauważyłem również, że w Spisie treści dla Rozdz. 10: Dorobek naukowy podano stronę 150, podczas gdy znajduje się tam Oświadczenie jednego ze współautorów.

Punkty do dyskusji, o których omówienie chciałbym poprosić Autorkę w trakcie obrony:

1. Jak wspomniałem powyżej w pracy zabrakło mi zestawienia wykorzystywanych przez Autorkę metod badawczych. Bardzo proszę zatem o zaprezentowanie zastosowanego warsztatu badawczego

obejmującego najważniejsze metody oraz omówienie jakie informacje Autorka z nich uzyskiwała.

2. W całej pracy doktorskiej niewłaściwie stosowano określenie HR-TEM (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*). Bardzo proszę Autorkę o zdefiniowanie i przedstawienie różnic pomiędzy obrazowaniem TEM i HR-TEM.
3. Na stronie 31 Autorka tłumaczy różnice w aktywności katalizatorów na podstawie zmiany gęstości elektronowej pod wpływem wprowadzonych heteroatomów azotu zakładając „...że węgiel jest bardziej elektroujemnym pierwiastkiem niż azot...”. Ponieważ jest odwrotnie proszę o wyjaśnienie proponowanego mechanizmu wpływu heteroatomu azotu na aktywność katalityczną.
4. Badając próbki otrzymane na bazie grafenu stosowano różne temperatury kalcynacji (np. Tabela 5 na str. 35), które miały znaczący wpływ na zawartość azotu. W praktyce eksperymentalnej aby zoptymalizować proces kalcynacji przeprowadza się pomiary termogravimetryczne, aby monitorować zmiany zachodzące pod wpływem rosnącej temperatury. Czy Autorka brała pod uwagę, bądź wykonała, takie pomiary?
5. Jak przedstawia się porównanie zawartości azotu wyznaczone metodami analizy elementarnej oraz XPS dla badanych materiałów? Czy obserwowano segregację azotu na powierzchni syntezowanych materiałów? Ma to istotne znaczenie zwłaszcza kiedy bierze się pod uwagę zastosowania katalityczne.
6. Wprowadzane w strukturę matrycy węglowej grupy funkcyjne odgrywają kluczową rolę w reaktywności powierzchni. Analiza grup funkcyjnych przeprowadzona metodą XPS często nie jest jednoznaczna, czy Autorka może zaproponować inną niezależną metodę weryfikacji natury generowanych grup funkcyjnych?

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawione uwagi dyskusyjne oraz zauważone drobne niedociągnięcia nie mają istotnego wpływu na moją całościową bardzo pozytywną ocenę przedłożonej rozprawy. Bez wątplenia zawiera ona bardzo

ciekawe wyniki poszerzając dotychczasową wiedzę w zakresie preparatyki, charakterystyki, optymalizacji właściwości oraz testowania potencjału aplikacyjnego materiałów węglowych zawierających heteroatomy azotu.

W podsumowaniu stwierdzam, że mgr Małgorzata Skorupska przedstawiła rozprawę doktorską w bardzo ciekawej i aktualnej tematyce. Rozprawa zawiera wartościowe wyniki z wyraźnymi elementami nowości naukowej w zakresie opracowywania nowych materiałów węglowych dotowanych azotem. W mojej opinii przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania zwyczajowe i formalne stawiane pracom doktorskim w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn.zm.). Wnoszę zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne przy Wydziale Chemii Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

Jednocześnie biorąc pod uwagę szeroki zakres prac badawczych, aktualną tematykę badawczą, zastosowanie zaawansowanych technik eksperymentalnych, wysoki walor naukowy otrzymanych wyników, udokumentowany serią opublikowanych prac w czasopismach naukowych oraz prezentacjami na wielu konferencjach wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pani mgr Małgorzaty Skorupskiej.

A. Kotarba