

Poznań, 12.01.2024 r.

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani 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”

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Skorupskiej została zrealizowana w Zespole Technologii Wodorowych i Magazynowania Energii, Katedry Chemii Materiałów, Adsorpcji i Katalizy, Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem naukowym dr. hab. Anny Ilnickiej, prof. UMK jako promotora i prof. dr. hab. Jerzego P. Łukasiewicza jako promotora pomocniczego. Recenzowana rozprawa ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej. Oparta jest na pięciu oryginalnych pracach (D1-D5), które ukazały się w latach 2021-2023 w: *Processes* (1), *Scientific Reports* (2), *RSC Advances* (1) i *Nanomaterials* (1). Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 22,036 co daje średni IF przypadający na jedną pracę 4,407. Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskie (w czterech z nich jest trzech autorów – doktorantka i promotorzy, a w jednej czterech autorów). We wszystkich pracach mgr Małgorzata Skorupska jest pierwszym autorem, natomiast w jednej autorem korespondencyjnym. Załączone oświadczenia zarówno współautorów jak i samej Doktorantki potwierdzają, że miała Ona istotny wpływ w ich przygotowaniu i opracowaniu. Należy w tym miejscu nadmienić, że każda z tych prac przeszła już zarówno formalną, jak i merytoryczną ocenę przez niezależnych, międzynarodowych ekspertów powołanych przez edytorów tychże czasopism.

Przedstawiona do oceny dysertacja stanowi zwarte liczące 166 stron opracowanie, podzielone na kilka części i skonstruowane w taki sposób, aby spełnić wymagane przepisy. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Ponadto, wyraźnie należy zaznaczyć, iż badania przedstawione w recenzowanej rozprawie mgr Małgorzaty Skorupskiej zostały wykonane w ramach realizacji projektu badawczego PRELUDIUM-18 o nr 2019/35/N/ST5/02691 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz Grantów dla Młodych Naukowców Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Podsumowując można stwierdzić, że dokumentacja jest kompletna i nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym.

Dorobek naukowy doktoranta

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorantka jest współautorką 18 prac znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports* oraz 25 komunikatów ustnych i 16 posterowych na konferencjach naukowych. Ponadto odbyła 5 naukowych staży zagranicznych – 3 w ramach konkursu "Inicjatywa Doskonałości - Mobilność dla Doktorantów" w programie "Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza" w edycji I, II i III (jeden w Center for Cooperative Research on ALternative Energies (CIC energiGUNE) w Vitoria – Gasteiz, Hiszpania i dwa w Politechnice w Walencji, Instytut Technologii Chemicznej (ITQ) w Valenci, Hiszpania). Kolejny w ramach Projektu PROM - Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej (Center for Cooperative Research on ALternative Energies (CIC energiGUNE) w Vitoria – Gasteiz, Hiszpania) i jeden w ramach konkursu im. Bekkera finansowanego przez NAWA (Uniwersytet w Oslo, Norwegia).

Mgr Małgorzata Skorupska uzyskała i kierowała 5 grantami – grantem PRELUDIUM-18, finansowany przez Narodowego Centrum Nauki oraz 4 Grantami Młodych przyznanymi przez Dziekana Wydziału Chemii UMK w Toruniu. Była także wykonawcą w 3 grantach - w grantie Norweskim nr NOR/SGS/IL-HYDROGEN/0202/2020-00 i grantie LIDER-IX nr LIDER/32/0116/L-9/17/NCBR/2018 oba finansowane przez Narodowe Centrum Badań

i Rozwoju (NCBR) oraz grantie OPUS-12 nr 2016/23/B/ST5/00658 finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki (NCN). Ponadto, jest współautorką polskiego zgłoszenia patentowego. Za swoje osiągnięcia naukowe została nagrodzona wieloma nagrodami i wyróżnieniami (kilkukrotnie Nagrodą JM Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, srebrnym i złotym medalem oraz nagrodą specjalną za wynalazki). Mgr Małgorzata Skorupska brała czynny udział w kursach i szkoleniach oraz w organizacji konferencji naukowych. Od roku 2021 jest członkiem Polskiego Towarzystwa Węglowego, a od 2022 Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Celowość podjęcia tematu badawczego

Recenzowana rozprawa dotyczy badań mających na celu opracowanie metod otrzymywania materiałów katalitycznych, domieszkowanych heteroatomami azotu oraz posiadających zróżnicowane właściwości strukturalne i powierzchniowe. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar dotyczący syntezy, charakterystyki i badania elektrodowych materiałów na bazie węgla do stosowania w elektrochemicznych magazynach i generatorach energii. Jest to tematyka bardzo ważna i istotna nie tylko w dzisiejszej nauce ale również w rozwoju przemysłu a co za tym idzie również gospodarki światowej i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą w której pracę wykonała mgr Małgorzata Skorupska.

Rosnąca liczba ludności oraz rozwój przemysłu związany z postępem cywilizacyjnym powoduje ciągły wzrost zapotrzebowania na energię. Najnowsze badania pokazują, iż działania w kierunku elektrochemicznego magazynowania energii, opierają się głównie na opracowaniu nowych materiałów o specyficznych właściwościach dostosowanych do wymagań procesów elektrochemicznych. W tym aspekcie szczególnie ważne jest poszukiwanie nowych, efektywnie działających materiałów elektrodowych ponieważ wciąż wzrastają wymagania stawiane magazynom energii, w celu możliwości racjonalnego wykorzystania odnawialnych źródeł energii. W wielu urządzeniach do magazynowania i konwersji energii (np. bateriach typu metal-powietrze, ogniach paliwowych, elektrolizerach) kluczową rolę odgrywa reakcja redukcji tlenu (ang. oxygen reduction

reaction, ORR). Reakcja ta jest procesem katalitycznym, w którym zachodzi redukcja tlenu cząsteczkowego (O_2) z powietrza w obecności katalizatora do pochodnych tlenu na IV stopniu utleniania. I właśnie dlatego badania mające na celu poznanie mechanizmów zachodzących na powierzchni katalizatora odgrywają kluczową rolę w zrozumieniu tej reakcji. Opracowywanie nowych efektywnie działających, stabilnych oraz trwałych katalizatorów do zastosowań elektrochemicznych pozwoli skutecznie zmniejszać zapotrzebowanie energetyczne oraz zwiększyć wydajność urządzeń. Obecnie komercyjnie stosowanymi materiałami elektrodowymi wykorzystywanymi jako materiał katodowy w bateriach typu metal-powietrze oraz ogniwach paliwowych są drogie metale szlachetne (platyna) lub tlenki metali szlachetnych (tlenek irydu, tlenek rutenu). W związku z tym badania dotyczące otrzymania efektywnych, wydajnych a przede wszystkim tanich katalizatorów nie zawierających metali szlachetnych są obecnie priorytetowym kierunkiem w szeroko pojętej elektrochemii. Prowadzone są badania nad katalizatorami zawierającymi metale przejściowe (Mn, Fe, Co) czy też katalizatorami z materiałów węglowych domieszkowanych heteroatomami niemetalicznymi. Do tej drugiej grupy katalizatorów zaliczyć możemy: struktury grafenu domieszkowanego azotem, tlenku grafenu, nanowłókna węglowe, nanorurki węglowe domieszkowane azotem czy też materiały węglowe domieszkowane siarką. Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr Małgorzaty Skorupskiej tematu dotyczącego opracowania nowych funkcjonalizowanych heteroatomami azotu materiałów katalitycznych dla reakcji ORR które będzie można wykorzystać komercyjnie.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Przedłożona do recenzji dysertacja składa się z: wprowadzenia do przedstawionego tematu, hipotez badawczych i celu dysertacji, autoreferatu zawierającego część eksperymentalną, wyniki badań i ich omówienie, podsumowanie i wnioski, następnie Doktorantka zamieściła publikacje naukowe wchodzących w skład rozprawy doktorskiej i omówione w autoreferacie, wykorzystaną literaturę, streszczenie w języku polskim

i angielskim, oświadczenia współautorów dotyczących ich udziału w poszczególnych artykułach, a całość zakończyła przedstawieniem swojego dorobku naukowego.

Najważniejszym elementem rozprawy jest przedstawiony i opisany cykl publikacji, który zawiera najważniejsze osiągnięcie naukowe stanowiące podstawę do nadania stopnia naukowego doktora.

Pierwsza praca opublikowana w *Processes* w roku 2022 pt. „*Successful Manufacturing Protocols of N-Rich Carbon Electrodes Ensuring High ORR Activity: A Review*” jest pracą przeglądową i dotyczy materiałów domieszkowanych azotem do zastosowań jako materiały katalityczne w reakcji redukcji tlenu. Opisano w niej mechanizm redukcji tlenu w środowisku zasadowym i kwaśnym, przedstawiono techniki syntezy materiałów węglowych, hipotezy dotyczące bezpośredniego wpływu na aktywność katalityczną azotowych grup funkcyjnych oraz jak właściwości strukturalne i morfologia próbki wpływają na jej właściwości katalityczne. Druga praca zatytułowana „*N-doped graphene foam obtained by microwave-assisted exfoliation of graphite*” została opublikowana w roku 2021 w czasopiśmie *Scientific Reports*. W niej Doktorantka przedstawiła wyniki badań dotyczące wykorzystania promieniowania mikrofalowego do wytworzenia eksfoliowanej struktury grafenowej oraz wprowadzenia w nią azotowych grup funkcyjnych za pomocą naturalnego nośnika azotu jakim były zielone algi morskie (*Chlorella vulgaris*). Na podstawie przeprowadzonych analiz fizyko-chemicznych wykazała, że optymalny czas syntezy w reaktorze mikrofalowym wynosi 30 minut. Otrzymane materiały poddała testom elektrochemicznym, które potwierdziły ich wysoką aktywność katalityczną w reakcji ORR, a wyznaczona liczba przenoszonych elektronów ($n = 3.46$) wykazała, że otrzymany materiał grafenowy wykazuje mechanizm czteroelektronowej ścieżki redukcji tlenu w roztworze alkalicznym. Dowiodła, że materiały otrzymane z wykorzystaniem DMF jako medium dyspergującego, nie wykazywały zwiększonej aktywności katalitycznej i przebiegały według dwuelektronowej ścieżki redukcji tlenu, która jest typowa dla materiałów niedomieszkowanych azotem. Ponadto, wyselekcjonowała najlepiej działające medium dyspergujące - alkohol etylowy, dla tak otrzymanych materiałów uzyskała najlepsze wyniki elektrochemiczne. Trzecia praca opublikowana również w czasopiśmie *Scientific*

Reports w roku 2021 pt. „*The effect of nitrogen species on the catalytic properties of N-doped graphene*” przedstawia wyniki badań dotyczące zastosowania jako templaty do otrzymywania materiałów węglowych węglanu wapnia oraz organicznego materiału chemicznego azodikarbonamidu (ADC) jako czynnika wprowadzającego azot w ich strukturę. Zastosowanie węglanu wapnia miało wpłynąć na zwiększenie powierzchni właściwej oraz umożliwić sterowanie rozmiarem porów z kolei zastosowanie azodikarbonamidu wprowadzenia atomów azotu w formie dwóch określonych grup funkcyjnych N-5 i N-6. Przeprowadzone testy elektrochemiczne potwierdziły aktywność otrzymanych materiałów w reakcji redukcji tlenu, dzięki czemu potwierdzono możliwość potencjalnego wykorzystania otrzymanych nowych materiałów elektrodowych w urządzeniach do magazynowania i konwersji energii. Kolejna praca opublikowana w roku 2023 w czasopiśmie *RSC Advances* zatytułowana „*Modified graphene foam as a high-performance catalyst for oxygen reduction reaction*” dotyczy otrzymania grafenowych elektrod piankowych zsyntetyzowanych z naturalnych polimerów – żelatyny i chitozanu tworząc jednocześnie porowatą, domieszkowaną azotem strukturę. Przeprowadzone badania wykazały, iż wprowadzenie grafenu wpłynęło korzystnie na poprawę przewodności elektrycznej otrzymanych katalizatorów testowanych w reakcji ORR. Ostatnia praca załączona do cyklu pt. „*The Improvement of Energy Storage Performance by Sucrose-Derived Carbon Foams via Incorporating Nitrogen Atoms*” została opublikowana w czasopiśmie *Nanomaterials* w roku 2021. Doktorantka opisała w niej wykorzystanie kwasu ortofosforowego (V) do aktywacji materiałów grafenowych oraz rozwoju ich porowatości. Jako źródło azotu zastosowane do wzbogacenia struktury grafenowej w heteroatomy azotu zastosowała naturalne nośniki jakim jest chitozan. Otrzymane materiały poddała elektrochemicznej weryfikacji poprzez zastosowanie ich jako elektrod w bateriach typu metal-powietrze dla których kluczowa jest reakcja redukcji tlenu oraz w superkondensatorach w celu sprawdzenia pojemności elektrochemicznej. Wyniki otrzymane z przeprowadzonych badań potwierdziły ich potencjalne możliwości komercyjnego zastosowania.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr Małgorzaty Skorupskiej zaliczam przede wszystkim:

1. Optymalizację metod syntezy materiałów węglowych wzbogaconych w azot przy użyciu naturalnych i organicznych nośników azotu oraz ich pełną charakterystykę zarówno fizyko-chemiczną jak i elektrochemiczną.
2. Wykazanie, że otrzymane materiały można z powodzeniem stosować jako elektrody w reakcji redukcji tlenu (ORR) oraz w superkondensatorach.

Uwagi do merytorycznej strony rozprawy doktorskiej

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W treści rozprawy doktorskiej można się doszukać elementów budzących pewne wątpliwości. Należy jednak dodać, iż nie zmniejsza to wartości i istoty prezentowanych wyników oraz mojej pozytywnej oceny recenzowanej pracy. Ponadto, należy przypomnieć, iż wszystkie publikacje stanowiące podstawę przedstawionej do recenzji dysertacji zostały już poddane wnikliwym recenzjom merytorycznym i opublikowane w prestiżowych czasopismach dotyczących przedstawionego tematu. Pomimo tego pozwalam sobie na sformułowanie dwóch pytań, które nasunęły mi się podczas czytania pracy i które wynikają bardziej z mojej ciekawości niż ich braku w pracy, po pierwsze:

- jakie jeszcze naturalne źródła azotu można by zastosować aby wzbogacić strukturę materiałów węglowych w azot w celu poprawy ich właściwości fizykochemicznych a przede wszystkim elektrochemicznych.

i po drugie:

- Czy istnieje graniczna zawartość azotu w próbce powyżej której właściwości elektrochemiczne materiału zastosowanego jako elektrody w reakcji redukcji tlenu (ORR) oraz superkondensatorach nie ulegają polepszeniu?

Uwagi końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr Małgorzaty Skorupskiej jest dziełem o istotnych walorach zarówno poznawczych jak i aplikacyjnych. Po zapoznaniu się z treścią rozprawy twierdzę, że zgromadzenie bogatego materiału doświadczalnego wymagało dużego nakładu pracy. Z materiału zawartego w rozprawie wynika, że prace prowadzone były konsekwentnie i obejmowały wiele etapów. Z całym przekonaniem mogę stwierdzić, że przeprowadzone i przedstawione w dysertacji badania poszerzają wiedzę w zakresie badań elektrochemicznych dotyczących materiałów węglowych stosowanych jako elektrody w reakcji redukcji tlenu (ORR) oraz superkondensatorach cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości.

Wniosek końcowy

Uznając walory merytoryczne ocenianej rozprawy, jako spełniające formalne i zwyczajowe wymagania stawiane dysertacjom doktorskim stwierdzam, że w moim przekonaniu rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Skorupskiej spełnia warunki ujęte w art. 187 ust. 1-3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 ze zm.). Wnioskuje zatem do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr Małgorzaty Skorupskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego celem uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych w dyscyplinie nauk ścisłych i przyrodniczych, w dziedzinie nauki chemiczne.

Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej, przede wszystkim jej wysoką jakość merytoryczną zawierającą oryginalne i nowatorskie osiągnięcia naukowe oraz dorobek publikacyjny mgr Małgorzaty Skorupskiej, wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.



Prof. dr hab. Robert Pietrzak