



Poznań, 08.06.2021 r.

Prof. dr hab. Robert Pietrzak
Zakład Chemii Stosowanej
Tel. 61 829 1560
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Małgorzaty Graś

pt.: „Wpływ modyfikacji materiału elektrodowego oraz elektrolitu na parametry pracy anody w ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem borowodorku metalu”

Podstawa: uchwała Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej i pismo Dziekana Wydziału Technologii Chemicznej PP z dnia 20 kwietnia 2021 r.

Podstawa prawna: rozporządzeniem MNiSW z dnia 26 września 2016 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z dnia 30 września 2016 r.)

Ogólna charakterystyka rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Graś została zrealizowana w Zakładzie Elektrochemii Stosowanej, Instytutu Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. inż. Grzegorza Loty. Recenzowana rozprawa dotyczy określenia wpływu modyfikacji materiału elektrodowego oraz elektrolitu na parametry pracy anody do zastosowań w ogniwie paliwowym z bezpośrednim utlenianiem borowodorku metalu. Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar zarówno elektrochemii oraz chemicznych źródeł prądu jak i technologii otrzymywania materiałów węglowych i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora, a dotyczących m.in. wpływu modyfikacji

materiałów elektrodowych i elektrolitów na parametry pracy kondensatorów elektrochemicznych.

Przedstawiona rozprawa jest opracowaniem liczącym 156 stron plus 16 stron załącznika, zawiera 55 rysunków i 13 tabel. Tytuł rozprawy został sformułowany poprawnie i odpowiada przedstawionym wynikom badań. Praca napisana jest w języku polskim, ma typową konstrukcję eksperymentalnych prac doktorskich i podzielona jest na 5 głównych rozdziałów: *Część literaturowa*, *Cel pracy*, *Część doświadczalna*, *Wyniki badań i dyskusja*, *Podsumowanie i wnioski*. Na wstępie pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Graś umieszczony jest *spis treści*, po nim *spis ważniejszych oznaczeń literaturowych*, a następnie *wstęp*. Po rozdziale *Podsumowanie i wnioski* znajduje się spis cytowanej w rozprawie *bibliografii*, który liczy łącznie 242 pozycje, po nim doktorantka umieściła *streszczenie* w języku polskim i angielskim, następnie zamieściła swoje *osiągnięcia naukowe*, a cała praca doktorska zakończona jest *załącznikiem* zawierającym zezwolenia właścicieli praw autorskich przedrukowanych fragmentów na ich wykorzystanie.

Dorobek naukowy doktorantki

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorantka jest współautorką 14 publikacji naukowych, z czego 4 dotyczą tematyki rozprawy doktorskiej. Wszystkie te 4 prace znajdują się w bazie *Journal Citation Reports*, a ich sumaryczny IF wynosi 15,617 i w każdej z tych prac mgr inż. Małgorzata Graś jest pierwszym autorem. Świadczy to, że Doktorantka miała istotny wpływ w ich przygotowaniu i opracowaniu. Ponadto mgr inż. Małgorzata Graś jest współautorką jednego patentu i dwóch zgłoszeń patentowych, 6 komunikatów ustnych wygłoszonych na konferencjach międzynarodowych i 4 na konferencjach krajowych, 1 posteru przedstawionego na konferencji międzynarodowej i 2 na konferencjach krajowych. Kieruje projektem naukowym PRELUDIUM, który otrzymała do realizacji w latach 2018-2021, ponadto brała udział w 3 innych projektach badawczych. Dwukrotnie była na pobytach naukowych w ośrodkach zagranicznych znajdujących się w Australii oraz we Francji. Mgr inż. Małgorzata Graś otrzymała wyróżnienie Oddziału Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu w konkursie na

najlepszą oryginalną pracę twórczą doktoranta oraz została nominowana do Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii „Naukowiec przyszłości”.

Celowość podjęcia tematu badawczego

Przedmiot recenzowanej pracy doktorskiej jest interesujący, tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar elektrochemii, technologii oraz szeroko pojętej ochrony środowiska.

Zmniejszające się zasoby nieodnawialnych nośników energii oraz wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, który jest efektem ich przetwórstwa i spalania, w pełni uzasadniają poszukiwanie nowych i ekologicznych źródeł energii. Tendencja wzrostowa zapotrzebowania na energię elektryczną we wszystkich sektorach gospodarki, która utrzymuje się już od połowy lat dziewięćdziesiątych wzrasta z roku na rok. Zgodnie z założeniami UE do 2030 roku udział energii odnawialnej w tzw. „miksie elektroenergetycznym”, ma planowo wynosić ok. 15% czyli będzie dość duży. Dojście i utrzymanie tak znacznego udziału energii ze źródeł odnawialnych stanowi jedno z największych wyzwań zarówno ekonomicznych, technologicznych jak i ekologicznych stojących przed współczesną cywilizacją. W kontekście tych wyzwań badania i wdrażanie nowych technologii związanych z produkcją i magazynowaniem wodoru są jak najbardziej uzasadnione. Przyszłość nie tylko samego wodoru ale również całej gospodarki wodorowej w tym ogniw paliwowych, uzależniona jest i będzie przede wszystkim od ich konkurencyjności wobec innych źródeł energii. Jak wiadomo wodór stanowi bardzo wydajne, a zarazem najbardziej przyjazne dla środowiska paliwo. Uważa się go za „paliwo przyszłości” ponieważ produktem jego spalania jest woda, a więc zastosowanie go likwiduje groźbę zanieczyszczenia i degradacji środowiska. Powyższe fakty potwierdzają zasadność podjętego tematu i przedstawionego w ramach przedłożonej do recenzji dysertacji mgr inż. Małgorzaty Graś.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Doktorantka na wstępie swojej rozprawy umieściła wprowadzenie uzasadniające celowość podjętej tematyki dotyczącej badań i innowacji w dziedzinie wodoru i ogniwo paliwowych. Rozdział pierwszy czyli przegląd literatury rozpoczęła od omówienia zagadnień związanych z magazynowaniem wodoru. Przybliżyła ogniwa paliwowe, czyli urządzenia generujące energię elektryczną z reakcji utleniania stale dostarczanego do niego z zewnątrz paliwa, w aspekcie gospodarki wodorowej, omówiła ogniwa paliwowe z bezpośrednim utlenianiem borowodorku, wpływ stężenia elektrolitu oraz dobór materiału anodowego. Następnie przybliżyła zagadnienia dotyczące roli materiałów węglowych w ogniwie paliwowym typu DBFC czyli z bezpośrednim utlenianiem borowodorku. Doktorantka omówiła takie typy nośników katalizatora jak sadza, węgle aktywne, nanorurki węglowe, grafen oraz polimery przewodzące. Ostatni fragment części literaturowej mgr inż. Małgorzata Graś poświęciła zagadnieniom związanym z możliwościami i ograniczeniami omówionych wcześniej materiałów w magazynowaniu wodoru. Podsumowując część literaturową można powiedzieć, że została ona dobrze zaplanowana i przedstawiona w sposób bardzo przejrzysty, czytelny i interesujący. Zawiera dobrze dobrane i odpowiadające tematyce rozprawy podrozdziały oparte na wielu pracach naukowych.

W drugim rozdziale dysertacji mgr inż. Małgorzata Graś przedstawiła cele pracy, które sformułowała w sposób jasny i wyczerpujący.

W kolejnym rozdziale Doktorantka skupiła się na części eksperymentalnej swojej dysertacji. Na wstępie tego rozdziału przedstawiła odczynniki oraz aparaturę, jakie stosowała i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów. Następnie omówiła przygotowanie powierzchni nośnika, preparatykę anody i układu pomiarowego. Kolejne fragmenty części eksperymentalnej poświęciła metodologii badań elektrochemicznych i fizykochemicznych.

Rozdział „Wyniki badań i dyskusja” mgr inż. Małgorzata Graś rozpoczęła od podrozdziału, dotyczącego oceny zdolności katalitycznej elektrody stopowej. Omówiła otrzymane wyniki dotyczące pomiarów polaryzacyjnych i woltamperometrycznych elektrod stopowych zarejestrowanych w różnych elektrolitach. Następnie omówiła wyniki

modyfikacji materiału elektrodowego uzyskanego poprzez wysokoenergetyczne mielenie w młynie kulowym i skupiła się na charakterystyce wytworzonych materiałów uzyskanej za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Kolejny fragment Doktorantka poświęciła katalitycznemu wykorzystaniu paliwa. Omówiła uzyskane wydajności reakcji anodowej w zależności od zastosowanego typu elektrody, wyniki pomiarów chronopotencjometrycznych, woltamperometrycznych oraz impedancyjnych. W kolejny podrozdziale mgr inż. Małgorzata Graś omówiła pomiary i uzyskane na ich podstawie wyniki mające na celu określenie wpływu tiomocznika na wydajność paliwową ogniwa. Badaniom poddane zostały cztery elektrolity z różną ilością dodanego tiomocznika. Doktorantka omówiła charakterystykę potencjału elektrody, krzywe polaryzacji potencjometrycznej w badanych układach, krzywe chronopotencjometryczne, parametry korozyjne na podstawie analizy EDS, wyniki badań XRD, SEM i XPS. Należy zaznaczyć, iż Doktorantka bardzo dokładnie przeanalizowała i omówiła wpływ tiomocznika na przebieg procesu elektrotleniania NaBH_4 . W ostatnim podrozdziale tej części pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzata Graś przedstawiła i omówiła wyniki badań dotyczące wpływu porowatości materiału węglowego na efektywność procesów elektrotleniania NaBH_4 oraz sorpcji wodoru. Mając na uwadze aspekt ekologiczny, zastosowanym materiałem węglowym był węgiel aktywny otrzymany z odpadowych fusów kawy (100% Arabica). Węgiel aktywny otrzymano na drodze karbonizacji fusów kawy, a następnie aktywacji otrzymanego karbonizatu za pomocą KOH w różnym stosunku wagowym (od 0,5 do 4). W tym miejscu pragnę jednak zaznaczyć, iż według mnie, przedstawiona w tym miejscu preparatyka węgla aktywnego powinna zależeć się w rozdziale *Część doświadczalna*.

Podsumowując ten rozdział rozprawy doktorskiej należy powiedzieć, że został on dobrze zaplanowany i przedstawiony w sposób czytelny oraz zrozumiany dla czytelnika, a przedstawione podrozdziały stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość. Przedstawiony przez mgr inż. Małgorzatę Graś materiał doświadczalny i dyskusja uzyskanych wyników wnosi znaczący element nowości naukowej w obecny stan wiedzy,

a przeprowadzone badania odznaczają się oryginalnością i mają duży potencjał w aspekcie ich zastosowania w praktyce. Postawione cele pracy zostały poprawnie i w pełni zrealizowane.

Na zakończenie rozprawy Doktorantka zamieściła najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Graś zaliczam przede wszystkim:

1. Udowodnienie, że częściowe zachodzenie z pozoru niepożądanego reakcji hydrolizy borowodorku sodu może poprawić stopień katalitycznego wykorzystania paliwa na skutek równoległego zachodzącego wodorowania próbki.
oraz
2. Potwierdzenie, że dodatek tiomocznika zapobiega korozji oraz degradacji powierzchni elektrody.

Uwagi do merytorycznej strony rozprawy doktorskiej

Obowiązkiem recenzenta jest również wskazanie pewnych niedokładności, błędnych sformułowań, niejasności i błędów czy też fragmentów polemicznych. W przedstawionej do recenzji dysertacji jest ich naprawdę niewiele, oczywiście w każdym tekście można doszukiwać się elementów budzących pewne wątpliwości lub niedosyt informacji, należy jednak dodać, iż czasem gorzej na takim „szukaniu na siłę” może wyjść recenzent niż autor dysertacji, w związku z tym pozwałam 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 oprócz tiomocznika związki organiczne zawierające azot oraz jakie związki zawierające siarkę można by wykorzystać w procesie modyfikacji;

i po drugie:

- jakimi właściwościami fizyko-chemicznymi powinien charakteryzować się idealny węgiel aktywny modyfikujący elektrodę.

Uwagi końcowe

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Graś 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 w szczególności dotyczących wykorzystania wodoru, ogniw paliwowych i węglowych materiałów elektrodowych. Cel pracy został osiągnięty i praca posiada elementy nowości. Napisana jest starannie, czyta się ją z zainteresowaniem, a ilość błędów redakcyjnych jest niewielka biorąc pod uwagę ilość przedstawionego materiału.

Wniosek końcowy

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Graś spełnia wszystkie wymagania stawiane przez Ustawę o Tytule i Stopniach Naukowych z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz.595 z późniejszymi zmianami) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadaniu tytułu profesora z dnia 26 września 2016 r., a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim. Wnioskuje zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Małgorzaty Graś do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ponadto biorąc pod uwagę istotę pracy doktorskiej, przede wszystkim jej wysoką jakość merytoryczną zawierającą oryginalne i nowatorskie osiągnięcia naukowe oraz dorobek naukowy mgr inż. Małgorzaty Graś, wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Poznańskiej o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.

