



Poznań, 29.09.2020 r.

Prof. dr hab. Robert Pietrzak  
Zakład Chemii Stosowanej  
Tel. 61 829 1581  
E-mail: pietrob@amu.edu.pl

## RECENZJA

pracy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Kordek-Khalil

**pt.: „Modified carbon fibre cloth as a material for high performance self-supported electrocatalytic water splitting electrodes”**

**Podstawa:** decyzja Komisji do Spraw Stopni Naukowych w dyscyplinie Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej z dnia 17 lipca 2020 r. i pismo Przewodniczącego Komisji do Spraw Stopni Naukowych w dyscyplinie naukowej Inżynieria Chemiczna prof. dr hab. inż. Marka Bryjaka z dnia 28.07.2020 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. Karoliny Kordek-Khalil została zrealizowana w Katedrze Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej pod kierunkiem naukowym dr hab. inż. Piotra Rutkowskiego, prof. PWr. Promotorem pomocniczym pracy była dr hab. inż. Ewa Lorenz-Grabowska. Recenzowana rozprawa ma formę spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopiśmie naukowych z listy Filadelfijskiego Instytutu Informacji

1

Naukowej. Oparta jest na czterech oryginalnych pracach, które ukazały się w *International Journal of Hydrogen Energy*, *Sustainable Energy & Fuels*, *Applied Surface Science* i *Advanced Energy Materials*. Sumaryczny współczynnik wpływu (*Impact Factor*) tych publikacji wynosi 41,869 co daje średni IF przypadający na jedną pracę 10,468. Recenzowana praca jest opracowaniem w języku angielskim liczącym 204 stron, podzielonym na sześć głównych rozdziałów, które zawierają w sobie: część literaturową, cel pracy, zakres przeprowadzonych badań, opis stosowanych technik badań, publikacje naukowe wchodzące w skład rozprawy doktorskiej z załączonym do każdej z nich komentarzem, podsumowanie, wnioski i plany naukowe na przyszłość, oświadczenia współautorów dotyczące ich udziału w poszczególnych artykułach, osiągnięcia naukowe Doktorantki, streszczenie oraz spis literatury cytowanej w rozprawie.

#### **Dorobek naukowy doktorantki**

Jak wynika z przedłożonej dokumentacji Doktorantka jest współautorką 6 prac znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*, 8 prezentacji na międzynarodowych konferencjach naukowych oraz 9 na konferencjach krajowych. Brała udział 4 projektach badawczych w tym w dwóch jako główny wykonawca. Ponadto, odbyła 8-miesięczny staż naukowy w Griffith University w Australii oraz 3 krótkoterminowe (2-3 tygodniowe) w Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology w Barcelonie w Hiszpanii. Mgr inż. Karolina Kordek-Khalil jest także laureatką wielu wyróżnień i nagród, m.in. stypendium START 2020 przyznany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej oraz Stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Wybitnych Młodych Naukowców.

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej są wieloautorskie (od 3 do 12 autorów) należy jednak zaznaczyć, iż w każdej z tych prac mgr inż. Karolina Kordek-Khalil jest pierwszym autorem. Świadczy to, co również potwierdzają załączone oświadczenia, że Doktorantka miała istotny wpływ w ich przygotowaniu i opracowaniu. Każda z publikacji wchodząca w cykl rozprawy opatrzona jest omówieniem najważniejszy osiągnięć w niej przedstawionych. Cykl załączonych publikacji poprzedzony jest wprowadzeniem literaturowym liczącym 50 stron.

### Celowość podjęcia tematu badawczego

Recenzowana rozprawa dotyczy badań mających na celu otrzymanie i scharakteryzowanie nowych tkanin z włókien węglowych, które to z powodzeniem mogą być zastosowane jako elektrokatalizatory w reakcji wydzielania wodoru (HER z ang. *hydrogen evolution reaction*), reakcji wydzielania tlenu (OER z ang. *oxygen evolution reaction*) lub reakcji redukcji tlenu (ORR z ang. *oxygen reduction reaction*). Tematyka recenzowanej rozprawy wchodzi w istotny obszar zarówno technologii otrzymywania materiałów węglowych jak i elektrochemii, i leży w zakresie badań prowadzonych przez grupę badawczą Promotora a dotyczących otrzymywania, funkcjonalizacji i charakterystyki różnego rodzaju materiałów węglowych w tym właśnie włókien węglowych stosowanych następnie jako elektrody w procesach elektrokatalitycznych.

Ciągle zmniejszające się zasoby nieodnawialnych nośników energii oraz wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego, będący efektem ich przetwórstwa i spalania, 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. Według „Prognozy zapotrzebowania na paliwa i energię do roku 2030”, która stanowi załącznik do „Polityki energetycznej Polski do 2030 roku” i która została wykonana za zamówienie Ministerstwa Gospodarki przez Agencję Rynku Energii, zapotrzebowanie to będzie rosło najwyraźniej w handlu i usługach oraz w gospodarstwach domowych. 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 założeń badania i wdrażanie nowych technologii związanych z produkcją wodoru są jak najbardziej uzasadnione. 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. Karoliny Kordek-Khalil.

### **Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej**

Doktorantka na wstępie swojej rozprawy umieściła wprowadzenie uzasadniające celowość podjętej tematyki dotyczącej opracowania nowego, skutecznego i szeroko dostępnego materiały elektrokatalitycznego. Rozdział pierwszy rozpoczęła od części literaturowej w której omówiła włókna węglowe oraz pokrewne materiały węglowe. Przybliżyła metody otrzymywania oraz strukturę i właściwości tych materiałów. Omówiła tkaniny węglowe i kompozyty z włókna węglowego oraz metody utleniające (reakcje w wodnych roztworach utleniaczy, utlenianie termiczne, elektrochemiczne i mieszane) stosowane w celu modyfikacji ich powierzchni i właściwości. Następnie przybliżyła zagadnienie elektroosadzania uwzględniając osadzanie za pomocą lasera impulsowego oraz zachodzące podczas nich mechanizmy i parametry które wpływają na ich przebieg. Ostatni fragment części literaturowej Doktorantka poświęciła elektrokatalizie. Omówiła w nim jej zasady, przedstawiła reakcje wydzielania wodoru oraz reakcje wydzielania tlenu, stosowane elektrokatalizatory oraz możliwości aplikacyjne. 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 kolejnym podrozdziale dysertacji mgr inż. Karolina Kordek-Khalil przedstawiła cele pracy, które sformułował w sposób jasny i wyczerpujący. Następnie przedstawiła zakres swojej pracy obejmujący metodykę badań oraz skrótowy opis kontekstu przedstawionej pracy aby pokazać tematyczne powiązanie między poszczególnymi rozdziałami. Ostatni podrozdział poświęciła metodom badawczym jakie stosowała i które miały pomóc w osiągnięciu założonych celów.

Kolejne cztery rozdziały to najważniejsza merytorycznie część rozprawy, a mianowicie stanowiące spójny tematycznie cykl, kopie publikacji opatrzone odpowiednim komentarzem.

Pierwsza publikacja (rozdział 2) „Cobalt-based composite films on electrochemically activated carbon cloth as high performance overall water splitting electrodes” opublikowana została w 2019 r. w *International Journal of Hydrogen Energy* dotyczy zbadania wpływ elektrochemicznego utleniania tkaniny węglowej przed osadzaniem elektrolitycznym na morfologię oraz właściwości elektrokatalityczne otrzymanej elektrody kompozytowej. W pracy tej zastosowano jako substancję czynną kobalt, który miał stanowić tańszą i lepszą alternatywę dla metali szlachetnych stosowanych w elektrokatalizie. Omówiono zarówno wpływ stężenia kobaltu jak i wpływ utleniania powierzchni tkaniny węglowej na właściwości elektrokatalityczne.

Kolejna publikacja (rozdział 3) zatytułowana „Tailoring the composition of one-step electrodeposited Co,Ni/Co,Ni(OH)<sub>2</sub> composite coating for highly active hydrogen evolution electrode” ukazała się w *Sustainable Energy & Fuels* w roku 2020. W pracy tej Doktorantka przedstawia wyniki, które są kontynuacją badań zapoczątkowanych i przedstawionych w artykule zawartym w rozdziale 2. W badaniach opisanych w tym artykule zastosowano elektrody trójskładnikowe przygotowane z tkaniny węglowej, metalicznego kobaltu i wodorotlenku kobaltu. Głównym celem, który postawiła sobie współautorka było otrzymanie elektrody trójskładnikowej, zawierającej w składzie dwa metale - kobalt i nikiel, a także znalezienie optymalnego stosunek kobaltu i niklu aby otrzymać jak najlepsze właściwości elektrokatalityczne.

W kolejnej publikacji (rozdział 4) opublikowanej w roku 2020 w czasopiśmie *Applied Surface Science* i zatytułowanej „Influence of phlsed laser ablation temperature on structure, morphology and electrocatalytic properties of cobalt-based films deposited on carbon cloth” przedstawiono metodę formowania warstw elektrokatalitycznych na bazie kobaltu na tkaninie z węgla aktywowanego elektrochemicznie jako alternatywę dla elektroosadzania. Przeprowadzone badania wykazały, że podłoże ma decydujący wpływ na aktywność elektrod

otrzymanych za pomocą osadzania laserem, na co może mieć wpływ elektrochemiczne utlenianie tkaniny węglowej.

Ostatnią publikacją wchodząca w cykl prac stanowiących rozprawę doktorską jest praca zawarta w rozdziale 5. Zatytułowana jest ona „Activated Carbon Cloth with Oxygen-Rich Functional Groups as a High-Performance Additive-Free Air Electrode for Flexible Zinc-Air Batteries” i opublikowana w 2019 r. w czasopiśmie *Advanced Energy Materials*, którego IF wynosi 25,245. Artykuł ten dotyczy i koncentruje się na inżynierii wysokowydajnych, dwufunkcyjnych elektrody do reakcja wydzielania tlenu (OER) i reakcja redukcji tlenu (ORR). Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano duży potencjał indukowania aktywności elektrokatalitycznej tkaniny węglowej w wyniku jej dwuetapowego utleniania za pomocą kwasu a następnie obróbki termicznej. Etapy te zostały dodatkowo zoptymalizowane w celu uzyskania elektrody o najwyższej wydajności. Najlepsza z otrzymanych elektrod została dokładnie scharakteryzowana pod względem właściwości fizykochemicznych oraz aktywności elektrokatalitycznej w reakcji OER i ORR. W pracy tej wykazano również możliwość zastosowanie elektrokatalizatorów z tkaniny węglowej jako elastycznych elektrody powietrznych w konstrukcji baterii cynkowo-powietrznych.

Podsumowując rozdziały 2-5 należy powiedzieć, że zawarte w nich publikacje stanowią zamkniętą i wzajemnie uzupełniającą się całość, a załączone do nich komentarze został przedstawione w sposób czytelny oraz zrozumiany dla czytelnika.

W kolejnym rozdziale rozprawy Doktorantka zamieściła podsumowanie i najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz plany na przyszłość.

Przedstawiony przez mgr inż. Karolinę Kordek-Khalil 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. Wysoko oceniam obecną w publikacjach wnikliwą analizę wyników badań, wnikliwe wiązanie faktów i prawidłowe wnioskowanie Autorki rozprawy doktorskiej.

W mojej ocenie, zakres przedstawionych wyników badań świadczy o dużym zaangażowaniu Doktorantki w realizację pracy.

Do najważniejszych osiągnięć recenzowanej pracy doktorskiej mgr inż. Karoliny Kordek-Khalil zaliczam przede wszystkim:

1. Wykazanie, że zaproponowana metoda elektroosadzania jest prostą metodą otrzymywania wysoce aktywnych i stabilnych elektrody wolnych od metali szlachetnych, które można zastosować w reakcji wydzielania wodoru;
2. Zastosowanie dwuetapowej modyfikacji tkaniny węglowej, która doprowadziła do powstania wysokowydajnego, dwufunkcyjnego elektrokatalizatora reakcji wydzielania tlenu (OER) / reakcji redukcji tlenu (ORR) niezawierającego metali szlachetnych;
3. Opracowanie procedury przygotowania elektrody kompozytowej na bazie Co i Ni;
4. Wykazanie, że utlenianie przeprowadzone przed osadzaniem powłoki znacząco zwiększa aktywność elektrokatalityczną tak otrzymanych elektrod kompozytowych.

#### **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 lub niedosyt informacji, należy jednak dodać, iż jest ich niewiele i nie zmniejszają 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 optymalizacje procedury aktywacji elektrochemicznej, można by przeprowadzić w celu zwiększenia wydajności elektrokatalitycznych

i po drugie:

- jakie metody charakteryzacji można by przeprowadzić, aby uzyskać więcej informacji na temat miejsc aktywnych uczestniczących w reakcjach.

#### **Uwagi końcowe**

Uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Kordek-Khalil 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 wykorzystujących materiały węglowe w elektrokatalizie. 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. Karoliny Kordek-Khalil 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. Wniosuję zatem o przyjęcie pracy i dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Kordek-Khalil 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. Karoliny Kordek-Khalil, wniosuję do Komisji do Spraw Stopni Naukowych w dyscyplinie naukowej Inżynieria Chemiczna w Politechnice Wrocławskiej o wyróżnienie przedstawionej do recenzji dysertacji.



8